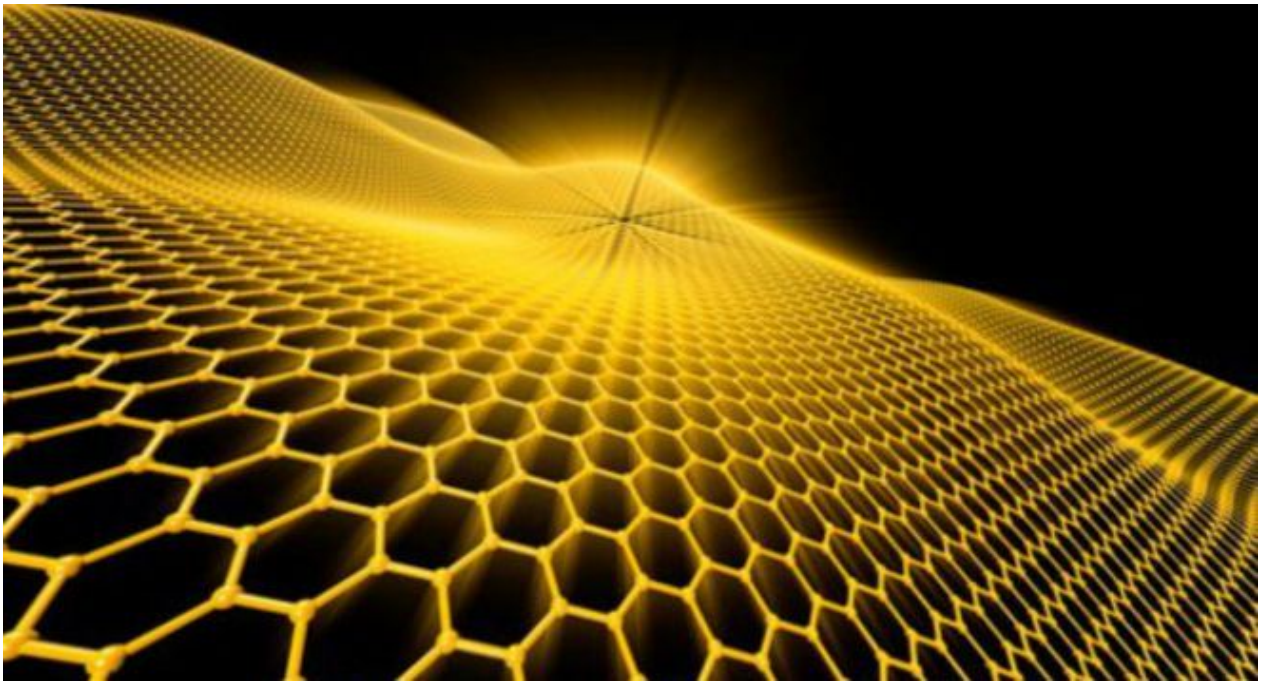


# AJUSTE DE IMPEDANCIA PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE



Daniel Eduardo Andrade Torres



# AJUSTE DE IMPEDANCIA PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Daniel Eduardo Andrade Torres

Trabajo de grado presentado como requisito  
parcial para optar al título de  
Ingeniero Electricista

Pereira, Septiembre de 2016  
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
Programa de Ingeniería Eléctrica.



II

AJUSTE DE IMPEDANCIA PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE  
©Daniel Eduardo Andrade Torres

Director: Alejandro Garcés Ruíz

Pereira, Septiembre de 2016  
Programa de Ingeniería Eléctrica.  
Universidad Tecnológica de Pereira  
La Julita. Pereira(Colombia)  
TEL: (+57)(6)3137122  
*www.utp.edu.co*

Versión web disponible en: *<http://recursosbiblioteca.utp.edu.co/tesisd/index.html>*

## Dedico este trabajo:

A mi madre, **Gloria Torres Puentes**, por estar conmigo en todos los momentos de mi vida y por enseñarme a que debemos tener fortaleza para lograr todas las metas que me proponga, sin importar las circunstancias que la vida nos presenta, por todo el amor que me ha dado, ¡¡¡Gracias Mamá!!!.

A mis hermanos: Leidy Viviana, Yohalvet y Jorge Luis, por darme su cariño y confianza, quiero agradecer a cada uno de de ustedes ya que de todos he podido aprender y encontrar un apoyo incondicional para este proceso tan importante que estoy culminando, a Vivi le quiero agradecer por siempre estar ahí para escuchar mis problemas y felicidades, a Yohal por guiarme en este proceso de formación, por apoyarme en mis decisiones y por haber compartido estos últimos años de mi vida, y a mi hermano Jorge por ser mi gran compinche y compañero de aventuras y motivarme a seguir este sueño. A todas ustedes les estoy y estaré eternamente agradecido.

A mis sobrinos: David Santiago y Cristian Tomás, porque sin saberlo han sido una motivación para siempre ser mejor, los quiero mucho y siempre estaré con ustedes.

A mi cuñado Rodrigo, por su amistad y apoyo, ¡Gracias!.



# Agradecimientos

Quisiera expresar mi gratitud a aquellas personas que han estado conmigo en este camino para la culminación de este proceso:

Al Dr. **Alejandro Garcés Ruíz**, por ser mi tutor y darme su valiosa enseñanza en el tema, por su amistad, confianza, paciencia para poder culminar este trabajo de tesis.

A mis grandes amigos Daniel Felipe Cortes, Felipe Benavides, Luisa Fernanda Navarro, Adriana Aguirre, Martin Fernandez, Nia Freeman y a todos mis amigos del cine club "La caja" por poder compartir todo este tiempo tan importante de mi vida y siempre estar ahí para escucharme ¡Muchas Gracias!.

Quiero agradecer especialmente a Bony Rodriguez, Romulo Falla y Mirjam Kalt por brindarme su hospitalidad, por haber sido mi familia en todos estos años y por su acompañamiento en este proceso formativo. También quiero agradecer a todos mis tíos y primos que siempre han estado conmigo y me llevan en su corazón, en especial a mi tía Aleida Torres por ser una guía en mi camino y enseñarme muchos valores.

A la Universidad Tecnológica de Pereira y a todos los docentes que me permitieron crecer y formarme como un ingeniero integro.

Y a todas aquellas personas que de alguna u otra forma contribuyeron en mi formación profesional, ¡¡¡ Muchas Gracias !!!.





# Nomenclatura

En esta sección se mostrara la nomenclatura a utilizar en el desarrollo de este documento

- $E$  Tensión de salida ( $V$ ).
- $E_0$  Voltaje de circuito abierto ( $V$ ).
- $I$  Corriente de carga ( $A$ ).
- $j$  Número imaginario  $(-1)^{1/2}$ .
- $N$  Número de Células.
- $R_\Omega$  Resistencia óhmica ( $\Omega$ ).
- $R_{ct}$  Resistencia de transferencia de carga ( $\Omega$ ).
- $R_{mt}$  Resistencia de transferencia de masa ( $\Omega$ ).
- $T_{CPE,CPE}(T)$  Constante de tiempo del elemento de fase constante ( $F \cdot cm^{-2} \cdot s^{\varphi-1}$ ).
- $T_W, W(T)$  Constante de tiempo del elemento ( $s$ ) de Warburg.
- $W(R)$  Resistencia Warburg ( $\Omega$ ).
- $W(\varphi)$  Constante de fase Warburg ( $rad$ ).
- $\omega$  Frecuencia angular ( $rad/s$ ).



# Resumen

Este trabajo presenta una metodología para encontrar los parámetros óptimos de los modelos circuitales equivalentes para una celda de combustible de Membrana de Intercambio de Protones o "Proton Exchange Membrane" (PEM) por sus siglas en inglés. La metodología utiliza un modelo equivalente de altas corrientes para la formulación de las ecuaciones matemáticas que rigen el comportamiento de este tipo de celdas. Se tomó un modelo propuesto en la literatura especializada y los datos de impedancia para diversas condiciones de carga hallados de forma experimental en otra investigación, utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Además se utilizaron elementos distribuidos que representan las condiciones no lineales del problema. Estas son el equivalente de *Warburg* y *elementos de fase constante*. Se emplea un toolbox de optimización llamado *lsqnonlin* para obtener los nuevos parámetros del circuito por el ajuste de una curva a los datos de impedancia experimental en donde se tiene la magnitud y el ángulo para diferentes condiciones de carga en un rango de frecuencia entre 0.1 Hz y 50 kHz. Como plataforma de programación se utilizó el programa *MATLAB*® para simular el comportamiento y también optimizar los parámetros de la celda.

El método utilizado para el ajuste de datos se comportó de manera adecuada obteniendo resultados satisfactorios. Además en las gráficas generadas de los datos obtenidos experimentalmente se mostraron los comportamientos esperados de los modelos para las condiciones de carga de altas corrientes y se observaron los efectos inductivos de baja frecuencia. Estos efectos se reconocen y se modelan en estas celdas de combustión.



# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	3
1.2. Justificación . . . . .	4
1.3. Objetivos . . . . .	5
1.3.1. General . . . . .	5
1.3.2. Especificos . . . . .	5
1.4. Alcance . . . . .	5
1.5. Principales resultados . . . . .	6
1.6. Estructura del trabajo de grado . . . . .	6
<b>2. Celda de combustible</b>	<b>7</b>
2.1. Generalidades . . . . .	7
2.2. Principio de operación de una celda de combustible . . . . .	8
2.3. Clasificación de las celdas de combustible . . . . .	9
2.3.1. Celda de Combustible Tipo PEM . . . . .	10
2.3.2. principio de Operación . . . . .	11
2.4. Estado del arte . . . . .	13
2.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) . . . . .	15
2.5. Experimento . . . . .	15
2.5.1. Análisis de la Ubicación de los Elementos Eléctricos en un Espectro de Impedancia . . . . .	18
2.5.2. Método de Análisis Aplicando la Técnica EIS . . . . .	20
<b>3. Modelo Equivalente del Circuito Eléctrico de una Celda de Combustible Tipo PEM</b>	<b>23</b>
3.1. Descripción del modelo . . . . .	24
3.2. Constante de fase . . . . .	28

3.3. Impedancia Warburg . . . . .	28
<b>4. Metodología propuesta</b>	<b>31</b>
4.1. Formulación matemática del modelo de la celda de Combustible . . . . .	31
4.2. Toolbox de optimización <b>lsqnonlin</b> . . . . .	33
4.3. Descripción del Toolbox . . . . .	35
<b>5. Resultados</b>	<b>37</b>
5.0.1. Análisis de los espectros de impedancia . . . . .	39
<b>6. Conclusiones</b>	<b>49</b>
6.1. Futuros trabajos de investigación . . . . .	50
<b>A. Sistema de prueba para una carga que suministre corrientes de 5A</b>	<b>51</b>
<b>B. Algoritmo implementado en MATLAB</b>	<b>61</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Una de las tecnologías que ha tomado gran interés en las últimas décadas son las celdas de combustible, ya que utilizan combustibles como el hidrógeno para la generación de energía limpia, sin ruido, eficiente, confiable y de alta calidad.

Se espera que esta tecnología proporcione un apoyo importante en el suministro energético, necesario para impulsar a la industria, transporte, comunicaciones, educación, tecnología y agricultura en los próximos años. Sin embargo, aunque actualmente se encuentran disponibles algunas aplicaciones con celdas de combustible, éstas aún se encuentran en su etapa demostrativa. Por lo tanto, la tecnología de celdas se encuentra todavía en una fase de investigación, por lo que algunos aspectos importantes que buscan perfeccionarse en la etapa de investigación son: búsqueda de nuevos materiales para fabricación y construcción de componentes; modelado; obtención de topologías eficientes de sistemas de control y potencia; desarrollo e implementación de simuladores y emuladores; desarrollo de sistemas de cogeneración de energía eléctrica; empleo en prototipos, sistemas demostrativos y sistemas reales en la industria automotriz; aplicaciones estacionarias y móviles[1].

Las PEM son consideradas una de las fuentes más prometedoras de energía eléctrica, ya que estas ofrecen diversas ventajas como fuentes de energía renovables. Destacándose la alta eficiencia con relación a las plantas convencionales de energía, la baja emisión de óxido de nitrógeno y azufre, y los bajos niveles de ruido que supone su funcionamiento. Por último, otro factor crucial que ha impulsado al estudio de las celdas de combustible es el papel de vital importancia que estas desempeñan en cargas variables para optimizar la eficiencia de los sistemas híbridos.

Debido a la naturaleza electroquímica de una celda de combustible, su comportamiento dinámico depende de procesos químicos y termodinámicos. Por ello, diversas técnicas transitorias tales como la interrupción de corriente, el potencial de barrido, paso a paso potencial,

y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se han utilizado recientemente para comprender mejor y caracterizar el funcionamiento de las celdas de combustible[2].

La EIS es una técnica eficaz para estudiar las pérdidas y evaluar el impacto de varios procesos electroquímicos en la eficiencia de conversión de energía de las celdas de combustible. Una de las principales ventajas de la EIS sobre otras técnicas, es la posibilidad que ofrece de diferenciar entre las principales fuentes de pérdidas en una celda de combustible para ayudar en la optimización de los diseños de celda de combustible. Consiguientemente, en los estudios de EIS, la impedancia compleja se mide en un rango de frecuencia a corriente alterna. Esta impedancia permite caracterizar varios componentes de la celda tales como la cinética del electrodo, la resistencia de la membrana y la capa de difusión de gas (GDL). La capacitancia de doble capa, la estructura de electrodo, y las condiciones de operación también contribuyen al espectro de impedancia de la celda de combustible.[2].

El uso de componentes de un circuito eléctrico básico como resistencias, condensadores, e inductores y otros elementos como los elementos de fase constante (CPE) y los elementos de circuito Warburg proporcionan ajustes más precisos y mejores para los datos de impedancia experimentales. Donde una CPE se utiliza en lugar de un condensador para modelar la naturaleza distribuida del efecto de carga debido a su doble capa. De otro lado, un elemento de circuito Warburg se emplea para representar y evaluar las pérdidas por transporte de masas en celdas de combustible. Al mismo tiempo, efectos de baja frecuencia de impedancia inductiva se observan en las corrientes más altas y se modelan mediante inductores; No obstante la disposición de los componentes del circuito depende del elemento que este dominando el espectro de impedancia a una frecuencia respectiva.

Los valores de estos componentes del circuito se obtienen mediante el ajuste de la impedancia resultante del circuito con los datos reales de impedancia experimentales, utilizando un método de optimización para hacer el ajuste de la impedancia del modelo de circuito a los datos experimentales de EIS. Los parámetros de los de circuitos equivalentes para bajas y altas corrientes obtenidos en este documento se utilizarán para estudios a futuro de unos mejores diseños y construcción de las celdas de combustible para mejorar el comportamiento transitorio y el rendimiento en las condiciones de funcionamiento actuales estudiados. Los modelos de circuitos de este trabajo se pueden integrar con los modelos de sistemas de energía basados en energías renovables para predecir el comportamiento preciso de la batería bajo diversas condiciones de carga[2].

El presente trabajo de investigación centra su estudio en el modelo circuital de las celdas de combustible, específicamente, en la obtención de los parámetros.



## 1.1. Planteamiento del problema

Los combustibles fósiles son depósitos geológicos de materiales orgánicos, como plantas y animales enterrados y en descomposición, que al estar sometidos al calor y a la presión se convierten en petróleo crudo, carbón o gas natural. Como se sabe estos constituyen una fuente de energía no renovable y son uno de los principales recursos energéticos usados actualmente. Sin embargo, se estima que los combustibles fósiles y sus derivados se agotarán en menos de 100 años. De allí la importancia de buscar alternativas para este tipo de fuentes en pro del medio ambiente, como lo son las energías alternativas o energías limpias.

Por otra parte, el mayor contaminante y productor del efecto invernadero es el CO<sub>2</sub> o dióxido de carbono; una de las causas principales del efecto adverso de este gas es el rápido aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero producidas por países desarrollados y con densidad de población como la India o China. La industrialización y el aumento de la demanda de bienes y servicios a nivel global conlleva a que el consumo energético aumente sin cesar, a raíz de las necesidades de este tipo de naciones en vía de desarrollo de suplir dichas demandas que a su vez son impulsadas tanto por el crecimiento socio económico del mundo como por el aumento de la población. Un hecho que también debemos tener en cuenta frente a estas premisas es que para el año 2050 aproximadamente el número de habitantes en el planeta habrá llegado alcanzar los 9.100 millones de personas[3].

Gracias a las características de los combustibles tradicionales, a las abundantes reservas actuales de combustibles fósiles y a los escenarios descritos con anterioridad, cabe suponer que este tipo de energías convencionales seguirán siendo utilizadas durante muchos años más. No obstante existe un límite que impone la protección y cuidado del ambiente ante la amenaza del Calentamiento Global, por lo que es importante seguir desarrollando otro tipo de tecnologías que nos ayuden a prescindir de estas fuentes de energía no renovables[3].

En los últimos años se ha visto gran desarrollo en el campo de las celdas de combustible pues este tipo de baterías ofrecen ventajas económicas y constituyen una fuente de energía renovable; siendo consideradas también como una de las fuentes de energía eléctrica más prometedoras gracias a sus características que les permite tener una mayor eficiencia que las plantas de energía convencionales, tener bajas emisiones de óxido de nitrógeno y azufre, además generar un bajo nivel de ruido [4].

En cargas variables este tipo de características son de vital importancia para optimizar la eficiencia de los sistemas híbridos con alta penetración de energías renovables. Estos métodos de modelización requieren los parámetros de diseño de las celdas de combustible, los cuales a su vez no son fáciles de obtener debido a la naturaleza de este tipo de tecnología. La mayoría de estos modelos incluyen ecuaciones químicas y fenómenos termodinámicos complejos. Al mismo tiempo la solución de estos modelos no es simple y terminan no siendo los más

adecuados para la observación de los fenómenos eléctricos que se producen cuando la batería interactúa con su unidad de acondicionamiento de potencia (PCU) [2].

Técnicas como espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se han utilizado recientemente para comprender mejor y caracterizar la operación de este tipo de batería entregando parámetros con valores de incertidumbre significativos, por lo que se hace necesario hacer un ajuste de los parámetros por medio de alguna técnica de optimización. En los últimos años los parámetros de los modelos de las celdas de combustible son hallados con técnicas basadas en algoritmos genéticos (GA) y algoritmos de enjambre de partículas (PSO); Sin embargo la GA y PSO por lo general sufre de cierta ineficiencia en la optimización de problemas complejos debido a sus inconvenientes bien conocidos, la convergencia prematura, y capacidades de explotación débiles. Gracias a estas razones se debe buscar la utilización de un método que no presente este tipo de problemas en la implementación del algoritmo y que entregue valores confiables al modelo real de una celda de combustible [2].

## 1.2. Justificación

Es importante desarrollar una metodología para encontrar los parámetros de un modelo circuital preciso de una celda de combustible que utilice los datos obtenidos a partir de espectroscopías de impedancia y un modelo de referencia. Debido a la alta complejidad para calcular parámetros que brinden una información de valor preciso, en este trabajo se propone la utilización de un toolbox de optimización *lsqnonlin*; el cual es un método de optimización basado en métodos de confianza de región reflectantes, los cuales a su vez se basan en los algoritmos no lineales de mínimos cuadrados. Los algoritmos no lineales de mínimos cuadrados son un método de subespacios que se basan en el método de Newton-reflexiva interior, en donde cada interacción implica la solución aproximada de un sistema lineal de gran tamaño empleando el método de los gradientes de conjugado pre acondicionado (ACV).

El método propuesto es una técnica efectiva y fiable que se puede aplicar para identificar los parámetros del modelo circuital de una PEM; las cuales son esenciales para tener una fuente de energía limpia y de alta eficiencia que servirá como un reemplazo a los combustibles fósiles. Este tipo de baterías son apropiadas para conseguir este último propósito, pues cuentan con características optimas como sus altas eficiencias de conversión y bajas emisiones y la no afectación al medio ambiente en su utilización por la inclusión en su producción y descomposición de hidrogeno, oxígeno y agua.[2].

Por consiguiente, el estudio del comportamiento de las celdas de combustible en diferentes condiciones de operación nos ayuda a la comprensión del rendimiento eléctrico y la eficiencia

de la celda de combustible. Lo que constituye un hecho de gran interés debido a que aún no se conocen estudios que utilicen técnicas de optimización, que a partir de datos encontrados con espectroscopías de impedancias hallen un modelo de una celda de combustión con parámetros reformados. La dificultad que existe en este problema, pasa a ser entonces la complejidad de modelar sistemas que dependan de funciones no lineales y que involucren fenómenos químicos y termodinámicos, que no son fáciles de tratar para hacer una representación adecuada en términos de los fenómenos eléctricos.

Hoy en día, han desarrollado diferentes técnicas tales como interrupción de corriente, el potencial de barrido, el potencial de intensificación y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS); las cuales se han utilizado recientemente para comprender y caracterizar la operación de estas celdas. En este trabajo, se implementarán técnicas de optimización para lograr obtener un nuevo modelo que supla las necesidades que se encuentran en un prototipo real a partir de datos utilizados.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. General

Ajustar los datos de espectrografía de una celda de combustión mediante un método de optimización.

### 1.3.2. Especificos

- Estudiar el modelo circuital de una celda de combustible tipo PEM.
- Analizar la gráfica de Nyquist para ajustar el modelo circuital.
- Estudiar el método de optimización para resolver el problema de ajuste.
- Ajustar los datos de espectrografía al modelo circuital.
- Analizar y documentar los resultados obtenidos en el proceso de investigación.

## 1.4. Alcance

El estudio que se desarrolló en este trabajo de grado, plantea un algoritmo de optimización de parámetros de una celda de combustible basado en el método de *NEWTON*, donde

se utiliza valores de impedancia hallados de manera experimental a través del método de espectroscopía de impedancia electroquímica y utiliza dos modelos circuitales específicos para celdas de combustible tipo PEM, ante dos condiciones de operación de bajas corrientes y altas corrientes, donde se encuentran parámetros para condiciones de operación específicas de acuerdo a las variaciones de corrientes que se den en cada modelo utilizado. No se encontrarán parámetros que satisfagan un modelo robusto, para todas las condiciones de operación de altas corrientes. En este trabajo no se desarrollo ningún tipo de montaje experimental pero se tomaron los datos obtenidos en una espectroscopía y presentados en otra investigación.

## 1.5. Principales resultados

Los principales resultados es el uso de *MATLAB*<sup>®</sup> como herramienta para la implementación del algoritmo de optimización, encontrando parámetros óptimos a partir de datos de laboratorio y modelos circuitales para este tipo de celdas de combustible, además poder analizar el comportamiento de las celdas de combustible a partir de las gráficas obtenidas en la herramienta de *MATLAB*<sup>®</sup>.

## 1.6. Estructura del trabajo de grado

Este trabajo de grado esta organizado de la siguiente forma. En el capítulo 2 se presentan los conceptos generales de una celda de combustible y el estado del arte sobre este tipo tecnología. En el capítulo 3 se habla acerca del uso de componentes de un circuito eléctrico básico tales como resistencias, condensadores, e inductores y otro otros elementos tales como elementos de fase constante (CPE) y elementos de circuito Warburg. En el Capítulo 4 se propone una metodología a seguir para la implementación del algoritmo y la obtención de parámetros. En el Capítulo 5 se mostraran los resultados obtenidos a partir de los datos de laboratorio y utilizando la metodología planteada. En el capítulo 6 se presentaran las conclusiones del desarrollo de esta investigación y se ara una retroalimentación para futuros trabajos de investigación. finalmente se presentaran los anexos donde se presentara el algoritmo implementado en *MATLAB*<sup>®</sup> con los cuales se hallaron los resultados, mostrando un sistema de prueba.

# Capítulo 2

## Celda de combustible

En este capítulo se describe el principio de operación de una celda de combustible PEM, así como los elementos que la conforman. Además se fundamenta el modelado mediante circuitos equivalentes, principalmente con circuitos de elementos distribuidos.

### 2.1. Generalidades

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente una reacción de energía química en energía eléctrica sin ninguna combustión, mediante el uso de hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire. También pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula, tales como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diésel entre otros. Estos tienen un potencial para lograr un nivel de eficiencia superior al 70 % cuando se utiliza en una instalación de cogeneración. Además las celdas no se agotan como lo haría una batería, ni necesita recarga, ya que producen energía en forma de electricidad en tanto se les provea de combustible. [4].

A diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está regida por el Ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las celdas de combustible está dada por las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo, es decir, con la mayor cantidad de combustible.

## 2.2. Principio de operación de una celda de combustible

El funcionamiento de una celda de combustible consiste básicamente en la oxidación del hidrógeno en agua, generando energía eléctrica y calor directamente, sin pasar por generadores u otros artefactos. Toda celda de combustible está compuesta por un ánodo, un cátodo y electrolitos. La reacción producida da lugar a la formación de electricidad, calor y agua. Se logra alimentando el hidrógeno en el ánodo de la celda y el oxígeno en el cátodo, los cuales están separados por una membrana electrolítica. El hidrógeno fluye hacia el ánodo de la celda, donde una cubierta de platino ayuda a quitar los electrones a los átomos de hidrógeno dejándolo ionizado, o sea, en forma de protones ( $H^+$ ). La membrana electrolítica permite el paso solo de los protones hacia el cátodo. Debido a que los electrones no pueden pasar a través de la membrana, se ven forzados a salir del ánodo por un circuito externo como forma de corriente eléctrica. Luego, a medida que el cátodo deja fluir a través de él al oxígeno, éste se combina con los protones y los electrones para formar agua. Como esta reacción naturalmente está desplazada hacia la formación de agua, cuando se produce, se libera energía en forma de calor. Esta una reacción positiva y por lo tanto exotérmica, esto es el proceso químico en el cual el hidrógeno y el oxígeno reaccionan y desprenden energía. La reacción se produce dentro de la celda misma. La producción de agua toma lugar en distintas partes de la celda dependiendo del electrolito utilizado[5].

La figura 2.1 muestra la representación esquemática de una FC (Fuel cell) donde se indican las direcciones de flujo de los reactivos y productos, además del flujo de la conducción iónica.

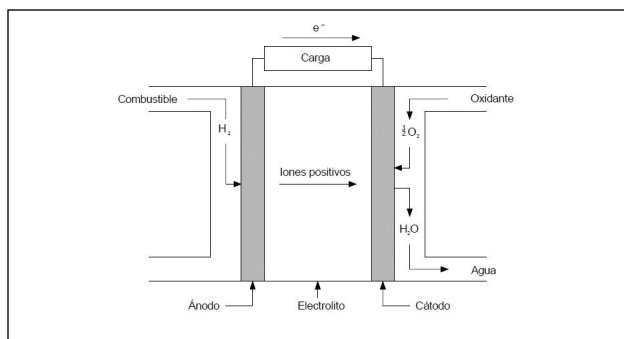


Figura 2.1: Representación esquemática de una celda de combustible [1]

## 2.3. Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se clasifican en: Membrana de intercambio de protones (polímero), de celdas de combustible de electrolito (PEMFC), celda de combustible alcalina (AFC), de células de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC), y de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC); según el tipo de electrolito utilizado en las celdas de combustible. Igualmente las celdas de combustible se enumeran en el orden de temperatura de funcionamiento aproximado, el cual está entre  $50^{\circ}\text{C}$  para PEMFC hasta  $1000^{\circ}\text{C}$  para SOFC. Las mismas se clasifican [6]:

- Ácido fosfórico (PAFC) su temperatura de operación es  $\approx 220^{\circ}\text{C}$ . Es el tipo de celda de combustible más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas, hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas y terminales aeroportuarias. Las celdas de combustible de ácido fosfórico generan electricidad a más del 40 % de eficiencia - y cerca del 85 % si el vapor que produce es empleado en cogeneración - comparado con el 30 % de la más eficiente máquina de combustión interna. Este tipo de celdas puede ser usado en vehículos grandes como autobuses y locomotoras. Existen en producción comercial unidades de alrededor de 200 kW[6].
- Polímero sólido (PEM) su temperatura de operación:  $50 - 100^{\circ}\text{C}$ , además tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial de energía bastante importante, tal como en el caso de automóviles, de acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos, "son los principales candidatos para vehículos ligeros, edificios y potencialmente otras aplicaciones mucho más pequeñas tales como baterías recargables para videocámaras[6].
- Carbonato fundido (MCFC) su temperatura de operación:  $\sim 600^{\circ}\text{C}$ . Asimismo las celdas de combustible de carbonato fundido prometen altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir combustibles a base de carbón, donde este tipo de celdas es aprovechado la electricidad y el calor generado[6].
- Óxido sólido (SOFC) su temperatura de operación:  $500 - 1000^{\circ}\text{C}$ . Es una celda de combustible altamente prometedora, potencialmente utilizable en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial. Las unidades que se abrigan van desde 25 hasta 100 kW de potencia.

Normalmente utiliza un material duro cerámico en lugar de un electrolito líquido permitiendo que la temperatura de operación sea muy elevada. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60 % [6].

- Alcalinas su temperatura de operación: 50 - 250 °C. Utilizadas por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70 %. Estas celdas utilizan hidróxido de potasio como electrolito [6].

En la tabla 2.1 se hará una clasificación de los diferentes tipos de celdas de combustible.

	<b>electrolito</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Combustible</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>PEMFC</b>	Membrana de Polímero Sólido	60 – 80°C	Hidrógeno	Baja Temperatura. Baja corrosión y mantenimiento	Transporte y Equipos Portátiles
<b>AFC</b>	Solución alcalina	100 – 120° C	Hidrógeno	Mayor Eficiencia	Espaciales
<b>PAFC</b>	ácido fosfórico	200 – 250° C	Hidrógeno Metano	Acepta 1 % de CO	Generación Eléctrica
<b>MCFC</b>	carbonatos Fundidos	600 – 700° C	Metano	Reformado interno	Generación Eléctrica
<b>SOFC</b>	El material cerámico	800 – 1200° C	Metano	Reformado interno	Generación Eléctrica
<b>DMFC</b>	Membrana de Polímero	50 – 120° C	Metano	No Se Necesita reformado del combustible	Equipos portátiles

Tabla 2.1: Clasificación de las celdas de combustible [6]

### 2.3.1. Celda de Combustible Tipo PEM

La celda de combustible de membrana de intercambio de protones conocida por la sigla de (PEMFC o celda PEM) es una celda que utiliza un electrolito sólido, conductor de iones. El electrolito tiene algunas ventajas con respecto a los electrolitos líquidos, como son: alta densidad de corriente, disminución en sus niveles de corrosión y una amplia vida útil.

Se muestra la estructura típica de un PEM en la Figura 2.2. En esta estructura se observa que una FC consta de ánodo, cátodo, placa de electrolito y colectores de corriente con canales



de gas.  $H_2$  y  $O_2$  se consiguen a través de los canales de gas de las corrientes y los coleccionistas llegan al ánodo y el cátodo, respectivamente; los gases reactivos pasan a la capa de difusión y alcanzan la membrana de intercambio de protones, la cual se encuentra bajo la acción de la electricidad. En el cátodo, el oxígeno se difunde hacia la interfaz de catalizador donde se combina con los protones de hidrógeno y los electrones para formar agua. Los electrones que pasan del ánodo al cátodo producen energía eléctrica.

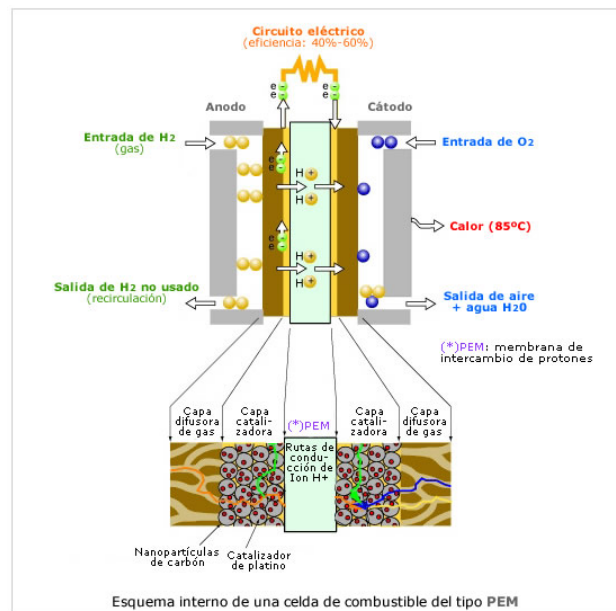


Figura 2.2: Estructura de una PEM [7]

### 2.3.2. principio de Operación

Está formada principalmente por dos electrodos porosos, eléctricamente conductores (ánodo y cátodo) y una membrana (película delgada de polímero), como se muestra en la Fig. 2.3. Además utiliza hidrógeno como combustible.

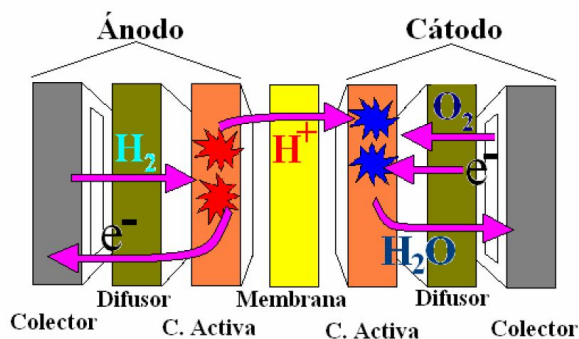


Figura 2.3: Elementos que forman una celda de combustible [5]

Existen elementos que conforman la celda conocidos como hardware porque tienen la función de soportar la celda y no interfieren en la reacción electroquímica. Sin embargo sirven al mismo tiempo para coleccionar la corriente generada, y para suministrar y difundir los gases en la celda.

Cada electrodo contiene platino (Pt) como electrocatalizador para acelerar la reacción electroquímica.

El hidrógeno se alimenta en el electrodo conocido como ánodo, por lo tanto reacciona al contacto con el catalizador, llevando a cabo una reacción de disociación, es decir, se separan dos protones y dos electrones por cada molécula de hidrógeno, ya que las moléculas del hidrógeno son diatómicas,[8].

Los electrones viajan por un circuito externo pasando por una carga conectada para producir un potencial y posteriormente hacia el cátodo, mientras que los protones lo hacen a través de la membrana, pero también llegan al cátodo. La membrana debe estar húmeda para lograr una buena conductividad protónica.

De la misma forma, en el cátodo se produce otra reacción electroquímica, conocida como reducción. El oxígeno se alimenta en este electrodo, por lo tanto, los electrones y los protones transportados desde el ánodo reaccionan con las moléculas de oxígeno para formar agua. El agua producida hidrata la membrana para aumentar la conductividad protónica.

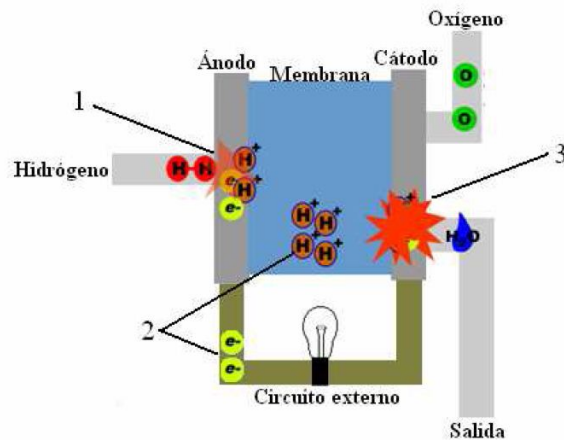


Figura 2.4: Funcionamiento de una celda de combustible [5]

En resumen, los tres principales procesos que se llevan a cabo durante la operación de una celda de combustible, se esquematizan en la Fig. 2.4 A continuación se mencionan los procesos:

1. El hidrógeno se disocia en electrones y protones.
2. Los protones migran a través de la membrana, mientras que los electrones viajan por el circuito externo a la celda.
3. Los electrones y los protones reaccionan con las moléculas de oxígeno para producir agua.

## 2.4. Estado del arte

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, un juez y científico gales que demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor. El verdadero interés en las celdas de combustible como un generador práctico vino hacia comienzos de los años sesenta del siglo anterior, cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las celdas de combustible para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo, [5].

Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la única de tipo práctico, puesto que las celdas de combustible están atravesando por un gran momento, al haber alcanzado una etapa

tecnológica que les permite estar en posición de competir cada día más con las tecnologías convencionales de generación eléctrica, ofreciendo enormes ventajas sobre ellas [5].

A partir de 1990 su explotación es evidente en diversos campos de aplicación. El estado actual de su desarrollo a nivel de diseño se encuentra en pleno progreso. La necesidad de entender los procesos y mecanismos que rigen el funcionamiento de las celdas de combustible ha estimulado numerosos estudios sobre el modelado matemático de estos sistemas [5].

En particular, las celdas de combustible PEM son los principales candidatos para vehículos ligeros. Otra aplicación importante es en la generación distribuida o de pequeña escala, otras aplicaciones mucho menores como la sustitución de baterías recargables en videocámaras, telefonía inalámbrica, además de aplicaciones residenciales, se encuentran entre los mercados potenciales de celdas PEM. Sin duda es un tipo de celda que a corto plazo verá la apertura de varios mercados que faciliten su comercialización y por lo tanto experimentará un aumento en sus volúmenes de producción con la consecuente disminución en sus costos iniciales [2].

En el proceso de investigación de la tecnología de celdas de combustible PEM, el modelado es de vital importancia para su estudio y comprensión. Los modelos reportados en la literatura se pueden dividir en dos grandes categorías: semi-analíticos y empíricos. Los modelos semi-analíticos (que a su vez se clasifican en simples y complejos) se fundamentan en principios teóricos y se complementan con el uso de datos experimentales. A diferencia de estos, los modelos empíricos solamente se basan en experimentación. El documento de tesis realizado por Escobedo, Zamora [1], reporta modelos que hacen referencia a numerosas publicaciones concernientes al modelado semi-empírico de celdas tipo PEM. Entre los trabajos más importantes están los reportados por Ampholet [9] y Correa [10].

Estos modelos analizan el voltaje de operación de las celdas, que se ve reducido principalmente debido a la presencia de pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por concentración. Aunque el electrodo conocido como cátodo es el que presenta mayores pérdidas de potencial en comparación con el ánodo, algunas investigaciones han revelado que los sobre potenciales en el ánodo pueden ser considerables en condiciones de deshidratación[11].

El método de circuitos equivalentes, en combinación con la técnica EIS y el método de circuitos equivalentes, se utiliza también para caracterizar y analizar las celdas de combustible. En este caso, complementan algún otro tipo de modelado del comportamiento de las celdas (semi-analíticos simples o complejos). Por ejemplo: Springer [12], Liu [13], Andreaus [14], Balkin [15], Jaouen y Lindbergh [16], Makharia [17], Schneider [11] y Xu [18] entre otros, hacen uso de este método para proponer y complementar su modelo.

### 2.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por su sigla en inglés). Es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente- tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”.

En el caso de los estudios de celdas de combustible que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitores (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancias medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes” (CEE).

## 2.5. Experimento

En esta sección se detalla el procedimiento que suele ser efectuado para caracterizar y obtener los parámetros de celdas de combustible tipo PEM por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Este experimento no fue implementado en esta investigación pero se tomaron datos reales de una espectroscopía presentada en

La técnica de EIS, es una herramienta útil en el diagnóstico de celdas de combustible y de otros sistemas electroquímicos. En el caso específico de las PEMFC, ofrece información importante acerca de los fenómenos presentes en el interior de la celda.

La dificultad de analizar el interior de la celda PEM, radica en la imposibilidad de colocar instrumentos de medición en su interior. La técnica EIS evita este tipo de complicaciones porque no requiere de instrumentos en el interior de la celda.

La técnica EIS, estudia la respuesta de un sistema al aplicar señales de corriente alterna (CA) de amplitud pequeña. Las mediciones de impedancia son tomadas en un barrido de frecuencias [19]. Este procedimiento tiene los siguientes fundamentos teóricos:

Un voltaje  $v(t)$  es aplicado a la celda, con amplitud  $V_{CA}$  frecuencia  $\omega$ .

$$V(t) = V_{CA} \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Ante esta excitación, el sistema responde con una señal de corriente de CA  $i(t)$ , que se define en términos de la diferencia de fase  $\theta$  entre el  $v(t)$  y la corriente medida  $i(t)$ .

$$i(t) = I_{CA} \sin(\omega t + \theta) \quad (2.2)$$

La impedancia del sistema  $Z(\omega)$  está definida como la relación del voltaje aplicado en el dominio de la frecuencia  $V(\omega)$  y la corriente medida en el dominio de la frecuencia  $I(\omega)$ , como lo muestra la ecuación 2.3.

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.3)$$

Expresando la impedancia en términos de un número complejo llegamos a la ecuación 2.4 ó 2.5.

$$Z(\omega) = \text{Re} \{Z\} + j \text{Im} \{Z\} \quad (2.4)$$

O bien,

$$Z(\omega) = Z' + j \cdot Z'' \quad (2.5)$$

El número complejo se representa sobre un sistema de coordenadas cartesianas, dibujando en el eje de la abscisa  $Z'$  y en el eje de las ordenadas  $Z''$  (plano imaginario). Como se ilustra en la figura 2.5, se obtiene un plano complejo o diagrama de Argand.

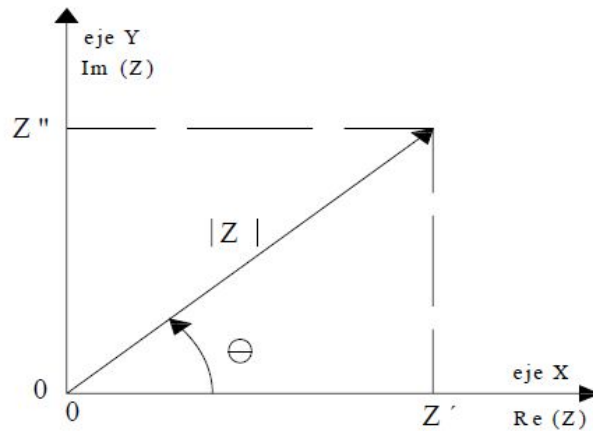


Figura 2.5: Representación de la impedancia  $Z$  en su representación rectangular y polar. [1]

Donde la magnitud de la impedancia  $|Z|$ , se puede expresar de la siguiente forma:

$$|Z| = \sqrt{Z' + Z''} \quad (2.6)$$

Con un ángulo de fase

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.7)$$

La técnica EIS, permite interpretar los datos de impedancia mediante dos tipos de gráficos, conocidos como: Gráfico de Nyquist y gráfico de Bode. El primero es una descripción de los números complejos representados en el plano de Argand (ver fig. 2.6), y el segundo expone dos tipos de gráficos para su análisis; 1) la gráfica de la magnitud de la impedancia vs. la frecuencia y 2) el ángulo de fase vs. la frecuencia. Como se muestra en el ejemplo de la figura 2.7[1].

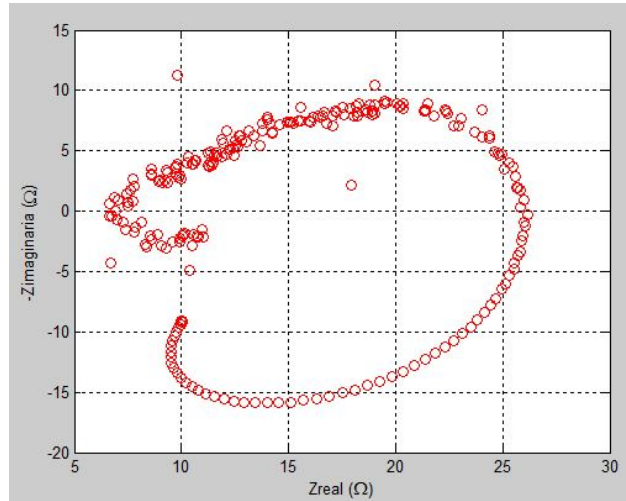


Figura 2.6: Diagrama de Nyquist.

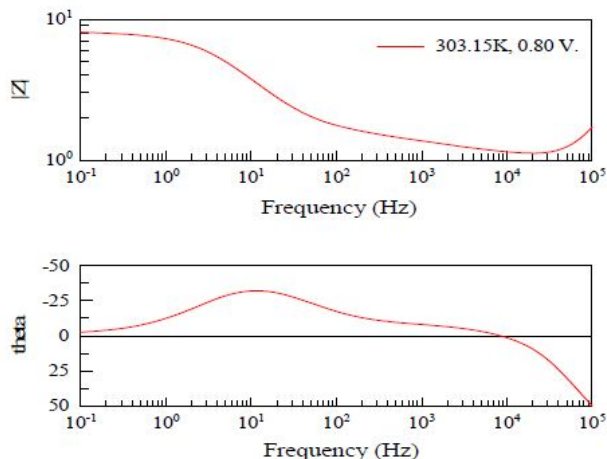


Figura 2.7: Diagrama de Bode magnitud y angulo vs frecuencia.[1]

En este trabajo de investigación, se utilizó el gráfico de Nyquist porque a través de este espectro se visualizan más fácilmente las características de la impedancia de un sistema.

### 2.5.1. Análisis de la Ubicación de los Elementos Eléctricos en un Espectro de Impedancia

Uno de los aspectos interesantes de la técnica de EIS es poder realizar analogías con espectros de impedancia, obtenidos a partir de un circuito eléctrico equivalente (CEE) que contiene elementos comunes, como resistores, inductores y capacitores, como lo expone Barsoukov [20]. Donde cada elemento del CEE representa un fenómeno electroquímico.

La impedancia eléctrica típica de los elementos básicos de un circuito eléctrico (resistencia, inductancia y capacitancia) se muestra en la figura 2.8, en el dominio de la frecuencia y en el plano complejo.



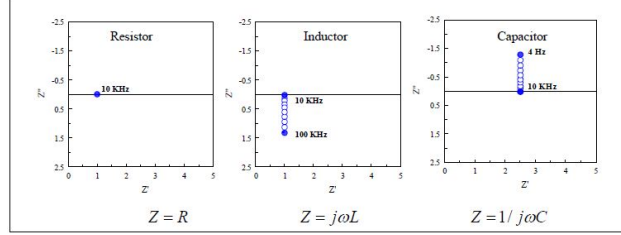


Figura 2.8: Representación de impedancias en el Grafico de Nyquist.[1]

Como se observó en las gráficas, la impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y no tiene componentes imaginarios. Por su parte, la impedancia de un inductor aumenta a frecuencias mayores y solo tiene un componente imaginario y positivo. La impedancia del capacitor, en cambio, disminuye al aumentar la frecuencia, y presenta un solo componente imaginario y negativo.

De acuerdo a lo planteado anteriormente, es posible visualizar en un espectro de impedancia la ubicación de los elementos de un circuito eléctrico, como se ilustra en la figura 2.9.

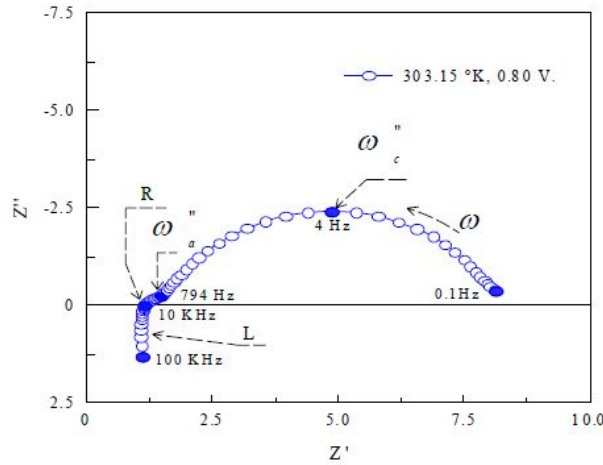


Figura 2.9: Ubicación de los elementos de un CEE en el gráfico de Nyquist.[1]

Así, en el gráfico 2.9, se muestra la ubicación del elemento R, que representa el comportamiento resistivo, L que muestra el comportamiento inductivo,  $\omega'_a$  y  $\omega'_c$  representan la frecuencia máxima a partir de la cual es calculado el efecto capacitivo del ánodo y del cátodo

respectivamente. De igual forma, se indica el sentido del aumento de la frecuencia  $\omega$ , aplicada al sistema para obtener este espectro.

Además, el obtener un espectro de impedancia análogo a un espectro correspondiente a un CEE, es una forma conveniente para representar sistemas electroquímicos.

En el caso específico de las celdas PEM, los valores de los elementos del CEE pueden representar las propiedades físicas o fenómenos presentes en la celda. Sin embargo, uno de los problemas con el método del CEE, es que a partir de múltiples topologías, se puede reproducir un mismo espectro de impedancia. Algunos artículos especializados; por ejemplo, Barsoukov [20] y Vladikova [21] recomiendan que el CEE que se proponga, tenga una representación objetiva y tangible de los mecanismos y/o fenómenos involucrados en el proceso electroquímico bajo estudio.

### 2.5.2. Método de Análisis Aplicando la Técnica EIS

La determinación de las curvas de polarización y de los espectros de impedancia para obtener mediciones de impedancia para una celda de combustible, se realizan usando una configuración experimental de conexión como se muestra en la fig. 2.10, de dos electrodos los cuales son conectados a los terminales del cátodo y el ánodo de la PEMFC, además ambos terminales son conectados al panel de control de la interfase electroquímica. Donde el módulo funciona utilizando hidrógeno puro y seco y el aire ambiente. El aire de la habitación se humedece antes de llegar a la celda de combustible para mantener la saturación de la membrana. Además se deben tener en cuenta parámetros de funcionamiento de celdas de combustible de hidrógeno, tales como la tasa de flujo, el caudal de aire oxidante, temperatura de la chimenea, y la humedad se controlan mediante un sistema de control integrado[1].

Antes de hacer las pruebas de EIS se debe evaluar el rendimiento de la PEMFC en el rango definido de temperaturas por medio de la obtención de curvas de polarización donde en la curva se muestra la tensión de la celda con respecto a la densidad de corriente que pasa a través de la celda, como se ilustra en la figura 2.10.

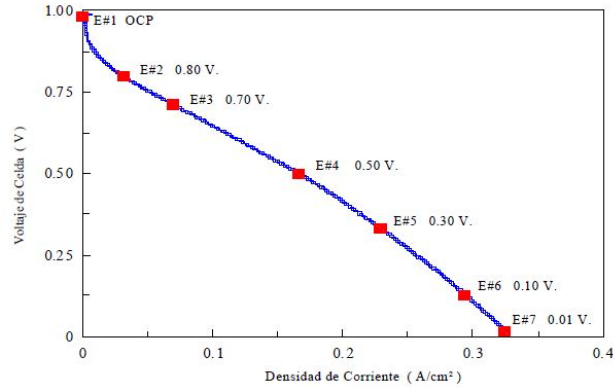


Figura 2.10: Curva de polarización y potenciales para determinar la aplicación de la técnica EIS.[1]

Con la EIS se muestrea la impedancia de la celda PEM en sus tres regiones principales que representan las zonas de activación, la zona óhmica y la zona de concentración. Para obtener los espectros de impedancia se configuran los instrumentos para que generen un barrido de frecuencia desde una baja frecuencia (0.1Hz) hasta altas frecuencias (100kHz) en pasos de 10 muestras por década a una señal de corriente alterna. Donde se debe tener en cuenta para las mediciones de EIS los diferentes valores temperaturas en estado estacionario, que presentan comportamientos diferentes de los electrodos en su de estado estable. Por lo tanto, antes de recoger los datos de impedancia, la celda de combustible se debe hacer funcionar durante al menos una hora en una corriente particular para permitir que el sistema alcance el estado estacionario. Para lograr coherencia y reproducibilidad de datos, cada experimento se debe repetir varias veces en las corrientes de carga respectivos [2].

Luego de hacer la adquisición de datos se procede a graficar los espectros de impedancia a través de los diagramas de Nyquist donde se procede a repetir la misma prueba para diferentes potenciales de la PEM.



## Capítulo 3

# Modelo Equivalente del Circuito Eléctrico de una Celda de Combustible Tipo PEM

Una etapa de gran relevancia en el análisis, estudio e investigación de los sistemas reales es el modelado matemático, ya que permite establecer una descripción detallada del comportamiento y desempeño del sistema o dispositivo estudiado.

En el caso de las celdas de combustible, su modelado circuital es de suma importancia, ya que es pieza fundamental en el desarrollo de esta tecnología, permite la mejora y optimización de los parametros de ella, para la fabricación y construcción de nuevos los materiales y componentes. Debido a que esta tecnología no está completamente dominada, su investigación puede auxiliarse de etapas de simulación y emulación. Las cuales permiten diagnosticar y evaluar el comportamiento de los componentes, las celdas y los sistemas de generación eléctrica, permitiendo efectuar múltiples pruebas de operación sin necesidad de contar con el dispositivo o sistema real [1].

Los elementos de un circuito eléctrico pueden representar las propiedades físicas o fenómenos presentes en una celda de combustible PEM. El circuito eléctrico que represente o modele a la celda de combustible debe tener una representación objetiva de los fenómenos involucrados, Vladikova [21], por lo tanto una celda de combustible puede ser representada mediante muchas configuraciones de circuitos eléctricos.

En la literatura se encuentran algunos modelos basados en circuitos eléctricos para modelar una celda completa o únicamente al ensamble membrana-electrodo (por sus siglas en inglés MEA), Latham [22]. En la Fig 3.1 se presentan algunos ejemplos.

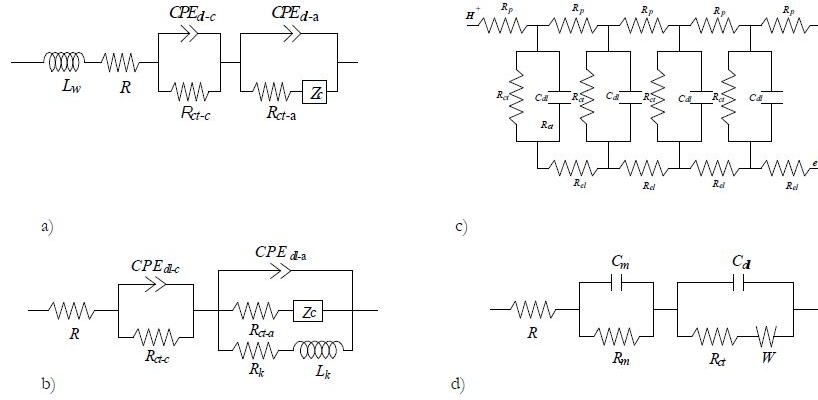


Figura 3.1: Modelos de la celda para: a) y b) PEMFC completa, c) para el MEA y d) PEMFC con procesos difusivos [5]

El circuito de la Fig. 3.1a, describe la impedancia de la celda durante la presencia de CO (monóxido de carbono) en el ánodo, esto se presenta cuando el hidrógeno se obtiene de combustibles reformados tal como gas natural. En este caso el hidrógeno obtenido contiene pequeñas cantidades de CO, (0.01-2 %), por lo tanto no se permite una buena adsorción del reactivo en la capa catalítica. Este circuito además contiene elementos para modelar a las resistencias de transferencia de carga y capacitancias de doble capa en los electrodos. El modelo de la Fig. 3.1b contiene una resistencia en serie con una bobina en el circuito que representa al ánodo, esto con la finalidad de modelar la adsorción del hidrógeno en la capa catalítica. La Fig. 3.1c representa un circuito equivalente de una línea de transmisión para modelar la conductividad protónica y electrónica en la capa catalítica. El circuito de la Fig. 3.1d utiliza un elemento eléctrico conocido como Warburg, este elemento modela procesos de difusión en los electrodos[5].

### 3.1. Descripción del modelo

La mayoría de estos modelos de circuitos de celdas de combustible se componen de combinaciones serie y paralelas de resistencias y condensadores. Sin embargo, los modelos de circuitos utilizados en este trabajo representan las características y el comportamiento interno de las celdas de combustible utilizando resistencias, elementos de fase constante (CPE), inductores y elementos de circuito Warburg que fueron tomados del documento base. El uso de estos elementos del circuito, se obtienen ajustes más precisos a los datos de impedancia

experimentales. Como se muestra en la figura 3.2, se muestra un digrama de Nyquist para una celda de combustible con una impedancia donde se observa curvas típicas semicirculares que no se pueden modelar con precisión usando solo condensadores y resistencias. Se utiliza un CPE en lugar de un condensador para modelar la naturaleza distribuida del efecto de carga de capa doble y que proporciona mejores resultados de montaje. Un elemento de circuito Warburg se emplea para representar y evaluar las pérdidas por transporte de masas en celdas de combustible. Algunos detalles de los CPE y componentes Warburg se presentan más adelante en el documento. Efectos inductivos de baja frecuencia se observan en las corrientes altas y se modelan mediante inductores [2].

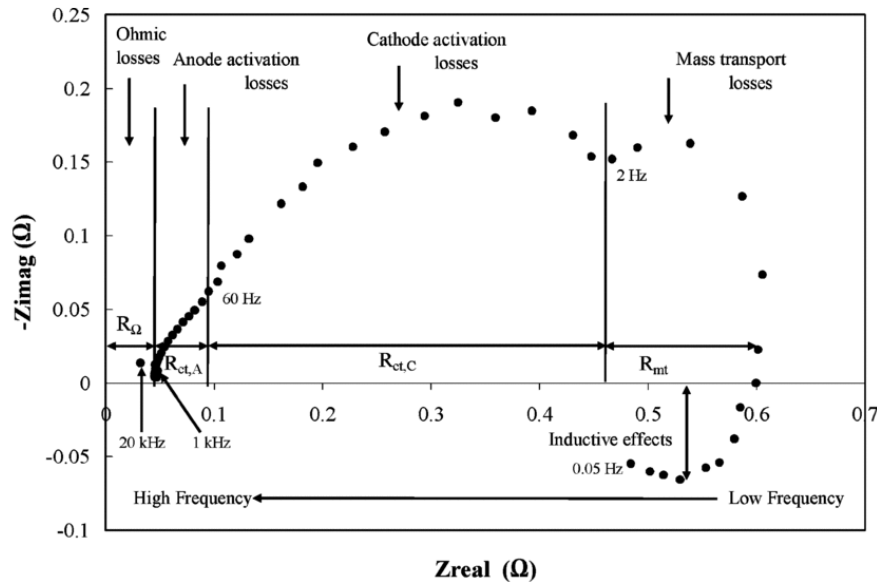


Figura 3.2: Diagrama de Nyquist para una celda de combustible [2]

Se muestra un diagrama de Nyquist de los datos de impedancia recogidos en 5 Adc se observan tres curvas semicirculares: uno de alta frecuencia, una frecuencia media, y un curva de baja frecuencia, como se muestra en la Figura 3.3. En un diagrama de Nyquist, en general, la curva de alta frecuencia comienza de 20 a 1 kHz. No se observaron variaciones significativas en el zona de alta frecuencia con las corrientes cambiantes. Este zona de alta frecuencia se puede atribuir a los elementos externos, tales como el cableado externo y sistema de medición [23], en la intercepción de la impedancia de zona de alta frecuencia con el eje real indica una resistencia óhmica  $R_\Omega$  Que representa pérdidas óhmicas dentro de la

celda de combustible. Dos curvas semicirculares pueden ser observadas en la región de media frecuencia que comienza a partir de 1 kHz a 2 Hz. Estas curvas superpuestas corresponden a la alimentación de la celda debido a los procesos del ánodo y del cátodo de activación. El diámetro de las curvas crecen en el intervalo de frecuencia media, representada por  $R_{ct,A}$  y  $R_{ct,C}$  reflejar las resistencias de transferencia de carga eficaces que contribuyen a las pérdidas del ánodo y del cátodo de activación. El tercero de los arcos es de baja frecuencia y representa la impedancia que relaciona los procesos de transporte y difusión de masa.  $R_{mt}$  representa esta resistencia de transferencia de masa. Este arco de baja frecuencia se mueve hacia eje real que indica una difusión finito en la celda de combustible. Además, esta curva muestra un efecto inductivo cuando se mueve por debajo del eje real, como se muestra en la figura 3.3.

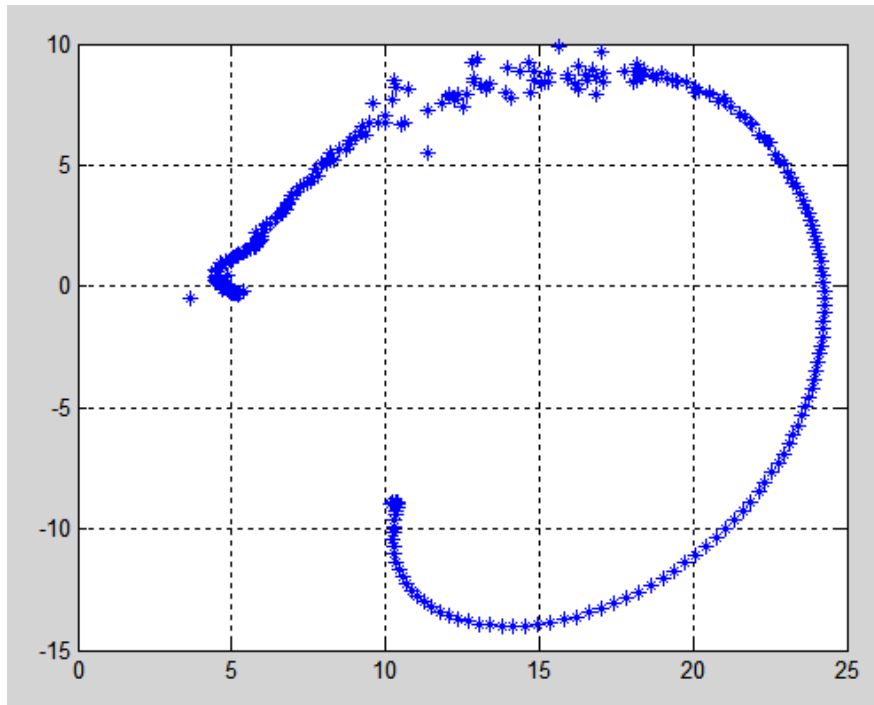


Figura 3.3: Diagrama de Nyquist para una celda de combustible [2]

Utilizando la configuración experimental, los datos de EIS en diversas corrientes de carga son medidas y su correspondiente diagrama de Nyquist, gráficos similares se obtuvieron a la figura 3.2. una combinación lógica en serie y paralelo de los componentes del circuito eléctrico se adaptaron a los datos experimentales de impedancia (el objetivo aquí es la extracción de



parametros del circuito de la dinámica interna de celdas de combustible). Dado que muchos circuitos equivalentes pueden dar lugar a una respuesta de impedancia similares, cuidado en la construcción de los circuitos para garantizar la coherencia con los procesos físicos de la celda. Una técnica estadística no lineal compleja de mínimos cuadrados apropiado se utilizó para obtener valores precisos para los componentes del circuito equivalente [2].

Como se muestra en la 3.2, en el rango de frecuencia media de 1 kHz a 2 Hz, el arco es algo aplanado en lugar de un semicírculo completo. Esto indica un efecto capacitivo no ideal (no puro) en la celda de combustible. Una posible explicación de este efecto puede ser el área de la superficie áspera de los electrodos debido a su estructura porosa. Por lo tanto, las cargas de electrones se distribuyen de manera desigual dentro de los electrodos porosos. Como resultado, una capacitancia de doble capa no uniforme distribuida se forma a través de las interfaces de electrodo-membrana.

Se muestran a continuación el modelo equivalente de circuito de celda de combustible, se desarrollo para el estudio altas corrientes en el rango de (5-45 ADC)4.1, respectivamente.  $R_\Omega$  corresponde a la resistencia óhmica de toda la celda.  $CPE_{dl,A}$  y  $CPE_{dl,C}$  representar los efectos capacitivos de doble capa distribuidos en el ánodo y el cátodo, respectivamente. Las resistencias de transferencia de carga en el ánodo y el cátodo se representan por  $R_{ct,A}$  y  $R_{ct,C}$ , Respectivamente. impedancia de transferencia de masa se modeló utilizando el elemento de Warburg (W) y los efectos inductivos de baja frecuencia están representados por el inductor  $L$ . Estos modelos de los circuitos de las celdas de combustible PEM se basan en los datos experimentales y coinciden físicamente con su frecuencia.

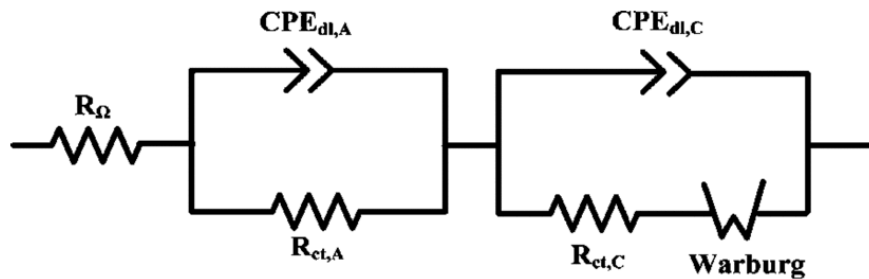


Figura 3.4: Circuito equivalente para el modelo de bajas corrientes entre 0-4 ADC [2]

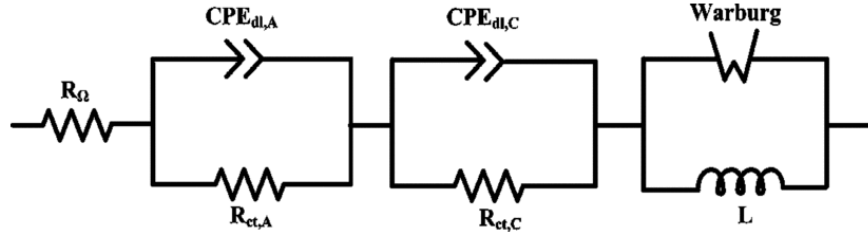


Figura 3.5: Circuito equivalente para el modelo de altas corrientes entre 5-45 ADC [2]

### 3.2. Constante de fase

Un CPE se utiliza para modelar este efecto capacitivo no uniforme a lo largo de la longitud y sobre la superficie de los electrodos. la impedancia de un CPE se da como [2].

$$[H]Z_{CPE} = \frac{1}{T_{CPE}(j \cdot \omega)^\varphi} \quad (3.1)$$

Esta impedancia está definida por dos parámetros,  $T_{CPE}$  constante de tiempo y un exponente del ángulo de fase  $\varphi$ . La unidad de  $T_{CPE}$  es  $F \cdot cm^{-2} \cdot S^{\varphi-1}$  y  $\varphi$  se relaciona con el ángulo de rotación de una línea capacitiva ideal en el plano complejo. En grados,  $\varphi$  puede ser dado por el  $90^\circ (1 - \varphi)$ . Una CPE se puede utilizar para representar una resistencia pura con  $\varphi = 0$  y  $T_{CPE} = R^{-1}$ ; un condensador puro con  $\varphi = 1$  y  $T_{CPE} = C$ ; y un inductor puro con  $\varphi = -1$  y  $T_{CPE} = L^{-1}$ . En 3.1,  $j$  es el número imaginario  $\sqrt{-1}$  y  $\omega$  es la frecuencia angular [2].

### 3.3. Impedancia Warburg

Un elemento Warburg proporciona información acerca de los procesos de difusión de carga en una celda de combustible. Por lo tanto, el proceso de masa de transporte/difusión observada en frecuencias más bajas puede ser modelada usando el elemento Warburg. Como se observa una difusión finita en la celda de combustible, la impedancia de un elemento de Warburg finita generalizada puede expresarse como [2] :

donde

$$[H]Z_W = R \cdot \frac{\tanh((j \cdot T_W \cdot \omega)^\varphi)}{(j \cdot T_W \cdot \omega)^\varphi} \quad (3.2)$$

donde  $R$  representa la resistencia Warburg,  $T_W$  es una constante de tiempo Warburg,  $\varphi$  es la constante de fase Warburg, y  $\omega$  es la frecuencia angular.



# Capítulo 4

## Metodología propuesta

En esta capítulo se desarrolla una metodología para el calculo de parámetros mediante una optimizacion sobre el modelo de prueba y los datos experimentales para una condición de carga obtenida por medio de EIS.

### 4.1. Formulación matemática del modelo de la celda de Combustible

Para este desarrollo se describirá el modelo circuital de la batería que se muestra en la figura 4.1, donde se representará de manera detallada cada ecuación y parámetro que constituye la celda y estas a su vez describen el comportamiento real.

Se tomo el modelo presentado en la referencia [2].

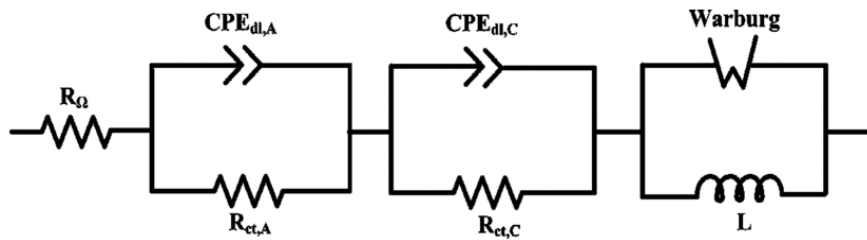


Figura 4.1: Circuito equivalente para el modelo de altas corrientes entre 5-45 ADC [2]

- Resistencia óhmica describen las perdidas en toda la batería y se representa de la siguiente manera  $R_{\Omega}$ .

- $CPE_{dl,A}$  representar los efectos capacitivos de doble capa distribuidos en el ánodo y son descritos mediante la siguiente ecuación 4.1. Donde  $T_{CPE_{dl,A}}$  es la constante de tiempo y un exponente del ángulo de fase  $\varphi_{dl,A}$

$$Z_{CPE_{dl,A}} = \frac{1}{T_{CPE_{dl,A}}(j \cdot \omega)^{\varphi_{dl,A}}} \quad (4.1)$$

- Las resistencias de transferencia de carga en el ánodo se representa por  $R_{ct,A}$
- Las resistencias de transferencia de carga en el cátodo se representa por  $R_{ct,C}$
- $CPE_{dl,C}$  representa los efectos capacitivos de doble capa distribuidos en el cátodo y son descritos mediante la siguiente ecuación 4.2. Donde  $T_{CPE_{dl,C}}$  es la constante de tiempo y un exponente del ángulo de fase  $\varphi_{dl,C}$

$$Z_{CPE_{dl,C}} = \frac{1}{T_{CPE_{dl,C}}(j \cdot \omega)^{\varphi_{dl,C}}} \quad (4.2)$$

- Esta expresión  $Z_W$  se utiliza para modelar los efectos acerca de los procesos de difusión de carga en una celda de combustible que se muestra en la siguiente ecuación 4.3.

donde  $R$  representa la resistencia Warburg,  $T_W$  es una constante de tiempo Warburg,  $\varphi$  es la constante de fase Warburg, y  $\omega$  es la frecuencia angular.

$$Z_W = R \cdot \frac{\tanh((j \cdot T_W \cdot \omega)^\varphi)}{(j \cdot T_W \cdot \omega)^\varphi} \quad (4.3)$$

- Los efectos inductivos de baja frecuencia están representados por el inductor  $L$ .

Luego de describir completamente el modelo en termino de las variables se procede a generar un modelo equivalente que describa todo el circuito de la batería como se mostrara en la siguiente ecuación 4.4 .

$$Z_{Eq} = R_\Omega + \frac{CPE_{dl,A} \cdot R_{dl,A}}{CPE_{dl,A} + R_{dl,A}} + \frac{CPE_{dl,C} \cdot R_{dl,C}}{CPE_{dl,C} + R_{dl,C}} + \frac{Z_W \cdot j \cdot \omega \cdot L}{Z_W + j\omega L} \quad (4.4)$$

seguidamente de tener una impedancia equivalente, se describen las mismas ecuaciones de forma simbólica ya que esto nos permitirá calcular los parámetros en el desarrollo del problema.

## 4.2. Toolbox de optimización lsqnonlin

En esta sección se describirá de manera detallada el toolbox de optimización utilizado para ajustar los parametros de la celda de combustible.

En general, este método esta diseñado para resolver problemas de curvas que necesiten ajustes de datos no lineales por mínimos cuadrados. La función objetivo debe tener los parámetros del modelo de la celda PEM y los datos experimentales. Esta función muestra el error entre el modelo tomado de referencia y los datos experimentales hallados por medio de EIS, definiéndose de manera general como:

$$\min_x \|f(x)\|_2^2 = \min(f_1(x)^2 + \cdots + f_n(x)^2) \quad (4.5)$$

Donde se define los parámetros para calcular un vector de la suma de los cuadrados 4.6 de acuerdo al modelo circuital.

$$f(x) = \begin{bmatrix} f_1(x) \\ f_2(x) \\ \vdots \\ f_n(x) \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

- La función se define de la siguiente manera  $x = \text{lsqnonlin}(\text{fun}, x0, lb, ub, \text{options})$ , donde  $x0$  representa el punto de partida y se encuentra la suma de los mínimos cuadrados de la función descrita en  $\text{fun}$ , donde este parámetro devuelve un vector de valores y no la suma de los cuadrados debido que el algoritmo calcula implícitamente la suma de los cuadrados de los componentes de  $\text{fun}(x)$ .
- Dentro de los parámetros de este algoritmo también puede definirse un limite inferior y superior por lo que la solución siempre estará en el rango  $lb \leq x \leq ub$ . También se puede definir parámetros de restricción del modelo real. El parámetro *options* genera una condición específica en las posibilidades de la optimización. Además se tendrá otro parámetro es una estructura que describe los argumentos de entrada y sirve para exportar estructuras del problema de optimización.
- Si el valor de  $x0$  se sale de los límites  $lb \leq x \leq ub$  se tendrá que restablecer ya sea el valor de  $x0$  o se re definen los límites, esto garantiza encontrar un óptimo dentro de los rangos reales. Otra forma es dejar los valores de  $lb$  y  $ub$  como matrices vacías para que no existan límites.

Se muestra un ejemplo que describe el comportamiento de una exponencial simple y generara los datos de un modelo exponencial más el ruido, como se muestra en la ecuación 4.7. Con  $t$  en un rango de 0 a 3 y  $\varepsilon$  describe el ruido distribuido con valores de media 0 y desviación estándar de 0,05 .

$$Y = \exp(-1,3t) + \varepsilon \quad (4.7)$$

A continuación se mostrara una representación de los datos y el ajuste de la curva.

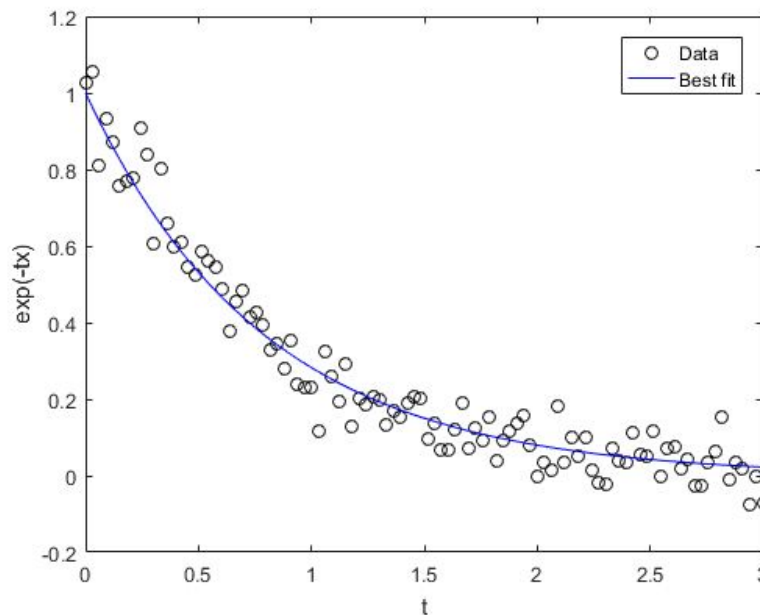


Figura 4.2: Representación gráfica de los datos reales y el ajuste de la curva ref.

El toolbox utiliza el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt (L-M) que entrega una solución numérica al a de minimizar una función, generalmente no lineal dentro de un espacio de parámetros de la función. Dichos problemas de minimización aparecen especialmente al ajustar mínimos cuadrados lineales y no lineales. Este algoritmo interpola entre el algoritmo de Gauss-Newton (G-N) y un descenso de gradiente. Esencialmente, el algoritmo se comporta como un descenso de gradiente lejos de la solución y como un G-N cerca de ésta. otra ventaja, este método busca el mínimo local en una función y converge más rápidamente que un algoritmo genético.

Este algoritmo puede presentar las siguientes limitaciones:



- El algoritmo Levenberg-Marquardt no se ocupa de las limitaciones consolidados.
- El algoritmo de región reflectante no resuelve sistemas indeterminados; se requiere que la dimension de ecuaciones  $F$  sea al menos tan grande como el número de variables. Si el caso es indeterminado, lsqnonlin utilizará el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Dado que el algoritmo de confianza-región-reflectante no se ocupa de los sistemas indeterminados y el Levenberg-Marquardt no se ocupa de las limitaciones ligadas, si presentan ambos problemas de características no pueden ser resueltos por lsqnonlin.

- lsqnonlin puede resolver problemas complejos de valor directamente con el algoritmo levenberg-marquardt. Sin embargo, este algoritmo no acepta limitaciones consolidados. Para un problema complejo con limitaciones consolidados, dividir las variables en partes real e imaginaria, y utilizar el algoritmo trust-region-reflective.
- El Para el cálculo pre acondicionado usado en la parte del gradiente conjugado pre acondicionado del método de confianza de región reflectante forma  $J^T J$  (donde  $J$  es la matriz jacobiana) antes de calcular el acondicionador previo. Por lo tanto, una fila de  $J$  con muchas non zeros, resulta en un producto denso de  $J^T J$ , puede conducir a un proceso de solución costosa para grandes problemas.
- Si los componentes de  $x$  no tienen límites superiores (o inferiores), lsqnonlin prefiere que los componentes correspondientes de la  $ub(o\ lb)$  se establece en  $inf(o\ -inf)$  para los límites inferiores), frente a un número arbitrario pero muy grande positivo (o negativo para los límites inferiores).

### 4.3. Descripción del Toolbox

Para utilizar este toolbox de optimizacion a problemas donde no se tengan opciones predeterminados como lo son las celdas de combustible, entonces se tiene que proceder a utilizar los datos adquiridos de manera experimental y a ajustarse a un modelo de la forma 4.4 para encontrar parámetros que fueron definidos de manera simbólica.

Se define los vectores de *datos adquiridos* y *datos hallados*, luego se implementa un modelo equivalente de la celda de combustible y el modelo calculará un vector de las diferencias entre los valores que se predicen y los experimentales, se ajusta el parámetro de partida  $x_0$  se pueden utilizar los valores predeterminados del algoritmo. si existe un posible mínimo local el automáticamente se detiene debido al valor predeterminado de la función. Finalmente se puede tener más información del proceso de solución.

Donde es posible encontrar un valor mínimo local posible. Por lo que el algoritmo se detiene debido a que el cambio final es la suma de los cuadrados en relacion con su valor inicial es menor al valor predeterminado a la tolerancia de la función.

También es posible que el criterio de parada sea una solución global o también puede detenerse por:

- El Cambio de  $x$  es menor que la tolerancia especificada.
- El Cambio residual es menor que la tolerancia especificada.
- Excedido el número de iteraciones options. Max Iterations o el número de evaluaciones de la función superó options.
- Función de salida termina el algoritmo.
- El problema es invalido: los límites lb y ub son inconsistentes. referencia .

# Capítulo 5

## Resultados

En este capítulo se presentan los resultados generales obtenidos de este trabajo de grado, el análisis de los datos experimentales obtenidos y la discusión de los fenómenos presentes en una celda de combustible.

A partir de un modelo circuital semi-analítico se muestran los diferentes diagramas de Nyquist para las diferentes condiciones de carga y los nuevos parámetros obtenidos para la celda de combustible. La interpretación de los resultados de forma general corresponden a la información obtenida que caracteriza la celda a partir de simulaciones experimentales. Las gráficas y parámetros obtenidos muestran fenómenos asociados con las pérdidas óhmicas, las pérdidas de activación en el ánodo y el cátodo y las pérdidas de transferencia de masa, como se muestran a continuación.

### 1. Las pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas totales representada por  $R_{\Omega}$  puede ser expresada como la suma de las contribuciones de la resistencia de contacto y la resistencia óhmica de los diversos componentes de la celda. Las pérdidas óhmicas de los componentes de la celda incluyen la resistencia de la membrana, la capa catalizadora, las placas bipolares y la resistencia de contacto[24]. En un diagrama de Nyquist, la intersección de alta frecuencia con el eje real representa la resistencia óhmica total de  $R_{\Omega}$ . Aunque experimentalmente es difícil diferenciar las diversas pérdidas óhmicas dentro de la celda de combustible, se sabe que la resistencia de la membrana es la dominante entre todas las pérdidas internas[25],[24]. Por lo tanto, la resistencia óhmica total puede ser dada por la suma de la resistencia de los cables externos de celdas de combustible y resistencia de la membrana.

La resistencia óhmica depende de diferentes parámetros físicos que pueden ser controlados o reducidos ya sea mediante la reducción del espesor de la membrana o mediante

el uso de una membrana con mayor conductividad, también una membrana bien hidratada resulta una resistencia óhmica baja.

## 2. Pérdidas de activación en el ánodo y el cátodo

En general, para el  $H_2-O_2$  en las celdas de combustible, la velocidad de reacción electroquímica en el cátodo es lento en comparación con la del ánodo. Debido a la rápida reacción de activación del ánodo, la capacitancia de doble capa  $CPE_{dl,A}$  y la resistencia de transferencia de carga  $R_{ct,A}$  en ánodo son capturados a frecuencias más altas, de los datos de impedancia de EIS. La capacitancia de doble capa  $CPE_{dl,C}$  y la resistencia de transferencia de carga  $R_{ct,C}$  en cátodo son capturados en las frecuencias comparativamente más bajas. La reacción cinética en el ánodo y el cátodo se pueden considerar como dos arcos superpuestos en los espectros de impedancia en el semiplano complejo positivo desde frecuencias altas y llegando a las frecuencias bajas en el orden de los Hz. Esto indica que las pérdidas de activación en el cátodo dominan sobre los del ánodo [24].

Como la impedancia en los arcos del cátodo y el ánodo se fusionan, la resistencia efectiva de la celda de combustible de transferencia de carga equivalente es ( $R_{ct}$ ), por lo que es igual a  $R_{ct} = R_{ct,A} + R_{ct,C}$ .

## 3. Pérdidas por transferencia de masa

Este tipo de pérdidas de transferencia de masas en la celda de combustible están relacionados con los procesos reactivos y de transporte de masa en la estructura de los electrodos. El agua líquida formada en el cátodo afecta el transporte de oxígeno, mientras que la hidratación limita el transporte de agua en la membrana [26]. Como se muestra en los diagramas de Nyquist para diferentes corrientes, el tercer arco a bajas frecuencias corresponde a la impedancia debido al transporte de masa en la celda de combustible. Se atribuye este tercer arco de baja frecuencia a las características de transporte de agua de la membrana [27].

La impedancia de transporte masa se observa en las frecuencias más bajas porque se necesita tiempo para que los reactivos se muevan y penetren más en el electrocatalizador. El transporte de masa en la celda de combustible puede ser modelado por un elemento de circuito Warburg que captura y representa los procesos de difusión con precisión. Los valores de EIS muestran un arco papacitivo en la zona de baja frecuencia que se mueve hacia el eje real, lo que indica una longitud finita de difusión de carga y luego este arco cae más por debajo del eje real, en todos los diagramas de Nyquist se observa el efecto inductivo con valores superiores a los efectos capacitivos este efecto se

ve representado en el circuito equivalente con un elemento de Warburg en paralelo con un inductor como se muestra en la figura 4.1 [2].

A continuación se presentan los datos encontrados a través del optimizador.

valor de corriente	R( $\Omega$ )	CPE,dIA(T)	CPE,dIA(Phi)	R,dIA	CPE,dIC(T)	CPE,dIC(Phi)	R,dIC	RW	W(T)	W(phi)	L
5	7,0549	0,5654	4,6613	4,8140	1,0041	5,0459	3,6791	10,7188	1,3432	2,6351	48,5309
10	5,9487	0,3562	0,4403	8,4756	0,1414	0,4683	7,3048	5,5601	0,0859	5,6757	0,4263
15	4,7429	0,5261	4,7301	1,1224	0,5825	0,4004	10,3728	16,4444	2,2660	4,0573	0,1872
20	8,8196	1,9784	1,0975	7,9257	6,1339	0,2979	12,5207	5,2901	0,0857	5,3518	1,0865
25	5,9432	0,5241	0,7283	6,0051	0,0905	0,4765	6,2116	3,6157	0,1009	5,2322	0,3858
30	7,8445	1,1848	0,5785	8,6292	15,0610	0,2199	9,5957	17,5189	0,0833	5,3559	1,9566
35	6,3837	0,5463	0,4391	5,2185	0,0505	0,4431	5,6542	4,0276	0,1132	5,5460	0,5113
40	9,3934	7,5385	0,2576	8,0617	2,8915	0,7751	2,9959	5,9575	0,0931	5,3213	2,8543
45	5,3009	0,5187	0,3142	5,6214	0,1761	0,4166	6,0070	3,5510	0,0215	5,3798	0,3388

Figura 5.1: Tabla de Resultados para corrientes de 5 a 45 ADC

### 5.0.1. Análisis de los espectros de impedancia

La espectroscopía de impedancia se considera una técnica capaz de identificar por separado los procesos físicos que ocurren dentro de la celda de combustible, para analizar de manera individual cada uno de éstos por medio de circuitos equivalentes.

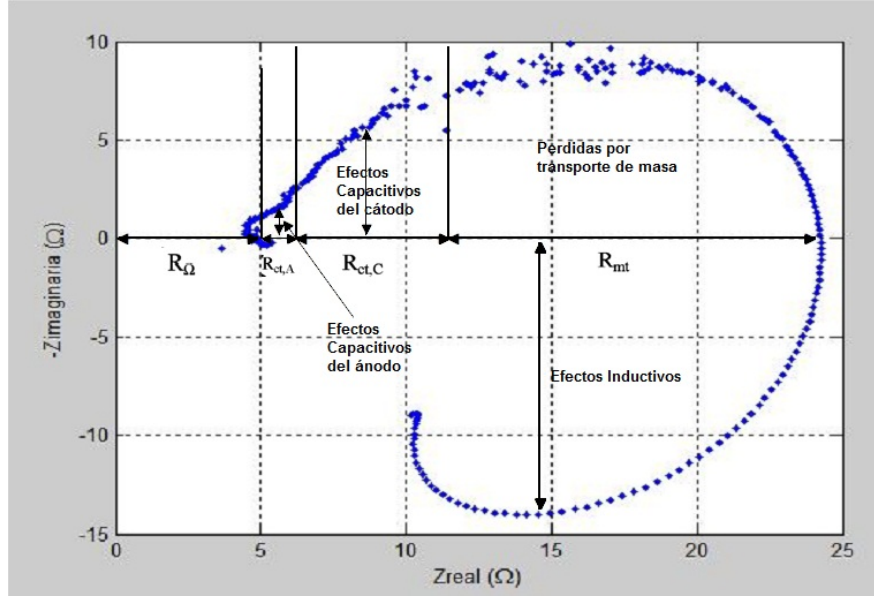


Figura 5.2: Diagrama de Nyquist para una corriente de 5A

En la figura 5.2 se muestra el diagrama de Nyquist para una corriente de  $5A_{DC}$  donde se observó el comportamiento esperado. Esta gráfica se presentan dos valores reales de resistencias uno para altas frecuencias con valor de ( $4.7\Omega$ ) y otra para baja frecuencias con valor de ( $24.2\Omega$ ) estos fenómenos de perdidas óhmicas se presentan debido a la resistencia eléctrica de los electrodos y la resistencia protónica en el electrolito.

Se observó la existencia de dos semicírculos en diferentes zonas de frecuencias los cuales representan los valores de impedancia y fenómenos que presenta la celda. En la zona de alta frecuencia se encuentra la impedancia ánódica y se puede visualizar por el semicírculo más pequeño y esta ubicado en el semiplano positivo complejo y representa los efectos capacitivos y una resistencia de transferencia de carga del ánodo, también otro semicírculo más grande ubicado en el semiplano positivo complejo en la zona de una frecuencia intermedia representa los efectos de impedancia cátodica se visualizan los fenómenos capacitivos y una resistencia de transferencia de carga del cátodo.

Se observó en la gráfica las pérdidas por transporte de masa en las zona de baja frecuencia en el semiplano positivo complejo se atribuye este tercer arco de baja frecuencia a las características de transporte de agua de la membrana. Otro de los comportamientos que se visualizó en esta gráfica son los efectos inductivos mostrados en el semiplano negativo y se presentan en los valores más bajos de frecuencia este fenómeno se debe a todos a todos los

cables conexión que tiene la PEM.

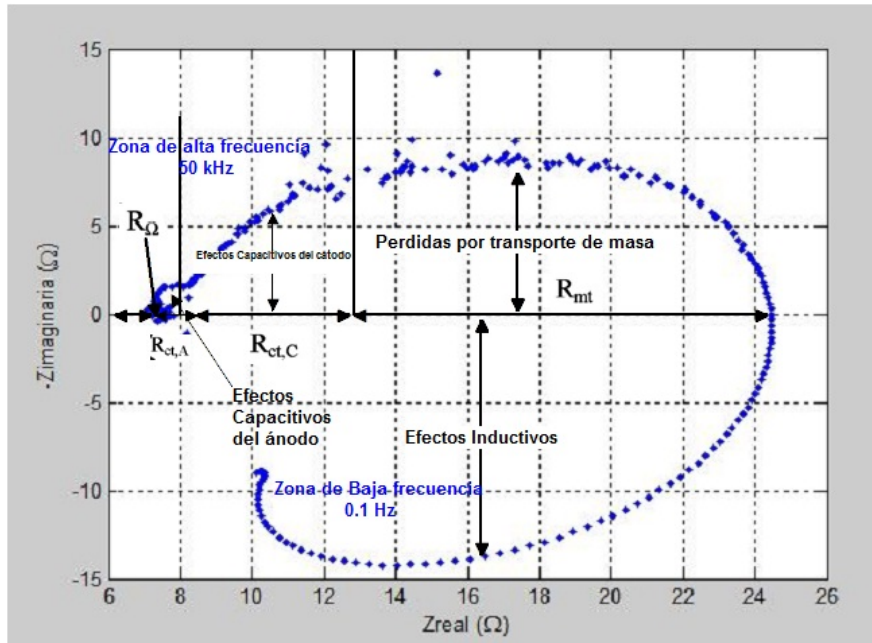


Figura 5.3: Diagrama de Nyquist para una corriente de 10A

En la figura 5.3 se muestra el diagrama de Nyquist para una corriente de  $10A_{DC}$  donde se observó el comportamiento. Donde para esta gráfica se presentan dos valores reales de resistencias uno con gran concentración en la zona de altas frecuencias y otra para baja frecuencias estos fenómenos se deben a pérdidas óhmicas se presentan debido a la resistencia eléctrica de los electrodos y la resistencia protónica en el electrolito.

Se observó la existencia de dos semicírculos en diferentes zonas de frecuencias los cuales representan los valores de impedancia y fenómenos que presenta la celda en el ánodo y el cátodo. Se observa en la zona de alta frecuencia se encuentra la impedancia ánodica y se puede visualizar por un pequeño semicírculo comparado con el otro que representan las pérdidas de la impedancia cáctica, estos dos semicírculos se encuentran ubicados en la zona del semiplano positivo complejo, además se observó en la gráfica las pérdidas por transporte de masa en las zona de baja frecuencia en el semiplano positivo complejo, otro de los comportamientos que se presentan en esta gráfica son los efectos inductivos mostrados en un gran semicírculo en el semiplano negativo y se presentan en los valores más bajos de frecuencia.

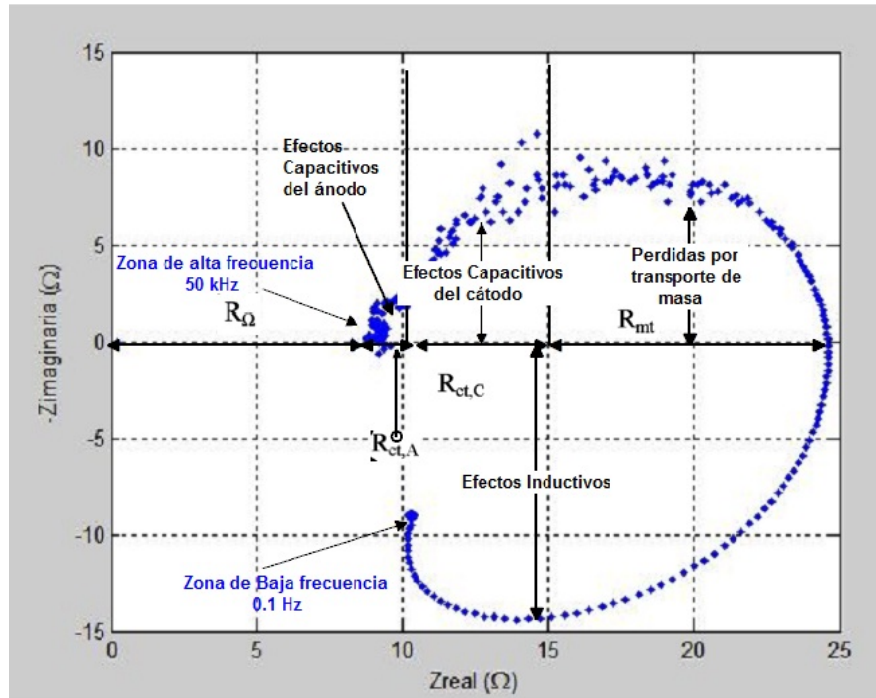


Figura 5.4: Diagrama de Nyquist para una corriente de 15A

En la figura 5.4 se muestra el diagrama de Nyquist para una corriente de  $15A_{DC}$  donde se observó el comportamiento esperado. Esta curva presenta una gran concentración de pérdidas resistivas en la zona de alta frecuencia con valor de  $(9.18\Omega)$  y otro muestra otro valor resistivo de  $(24.62\Omega)$ , estos fenómenos se deben a pérdidas óhmicas se presentan debido a la resistencia eléctrica de los electrodos y la resistencia protónica en el electrolito. Se observó la existencia de dos semicírculos en diferentes zonas de frecuencias los cuales representan los valores de impedancia y fenómenos que presenta la celda en el ánodo y el cátodo. En el semicírculo pequeño se observa que el efecto predominante en la impedancia es el capacitivo encontrado en la parte del ánodo de la celda. En el semicírculo grande se observa pérdidas reales por el cátodo y un valor de capacitancia aún mayor con respecto a el ánodo. Estos efectos se pueden visualizar en la gráfica en el semiplano complejo positivo. Además se observó en la gráfica las pérdidas por transporte de masa en la zona de baja frecuencia en el semiplano positivo complejo, otro de los comportamientos presentados en esta gráfica son los efectos inductivos. Donde se observa un gran semicírculo en el semiplano negativo que se presentan en los valores más bajos de frecuencia y se dan debido a todos los cables conexión que tiene la PEM.



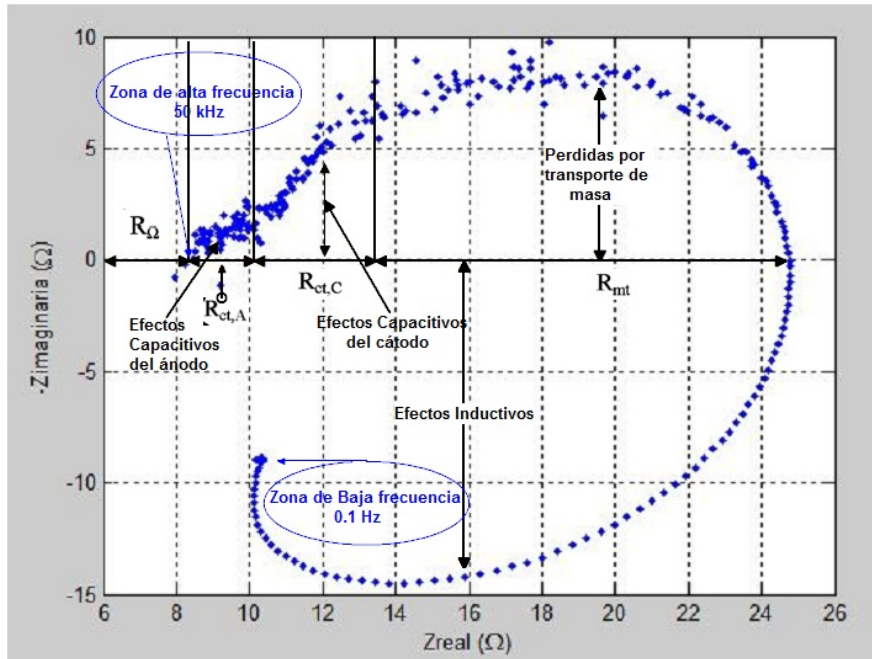


Figura 5.5: Diagrama de Nyquist para una corriente de 20A

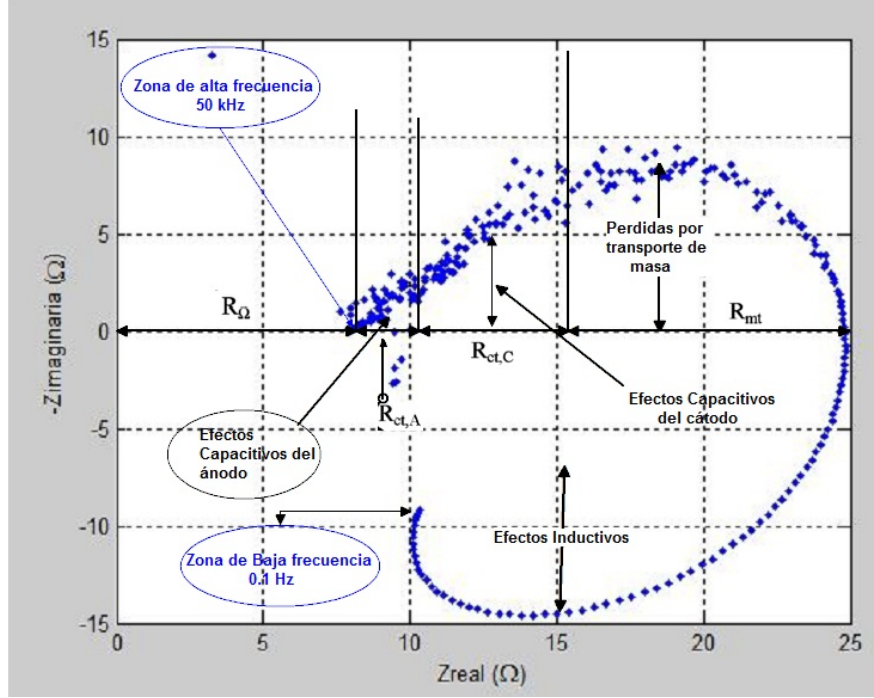


Figura 5.6: Diagrama de Nyquist para una corriente de 25A

En las figuras 5.5 y 5.6 muestra comportamientos similares para el diagrama de Nyquist para las corrientes de  $20A_{DC}$  y  $25A_{DC}$  donde se observó el comportamiento esperado. Esta curva presenta una gran concentración de pérdidas resistivas en la zona de alta frecuencia con valor de  $(8.46\Omega)$  y otro muestra otro valor resistivo de  $(24.75\Omega)$ , estos fenómenos se deben a pérdidas óhmicas se presentan debido a la resistencia eléctrica de los electrodos y la resistencia protónica en la membrana también llamada en el documento como  $R_m$ . Se observó la existencia de dos semicírculos en diferentes zonas de frecuencias los cuales representan los valores de impedancia y fenómenos que presenta la celda en el ánodo y el cátodo. En esta zona se observa los fenómenos de resistencia de transferencia de carga  $R_{ct,A}$  y  $R_{ct,C}$  y también el efecto de capacitancia de doble capa del ánodo y el cátodo que se representa por CPE que modela las superficies no homogéneas en el proceso electroquímico, como el caso de la interfase electrodo-electrolito en la celda PEM que se ubica en el semiplano complejo positivo.

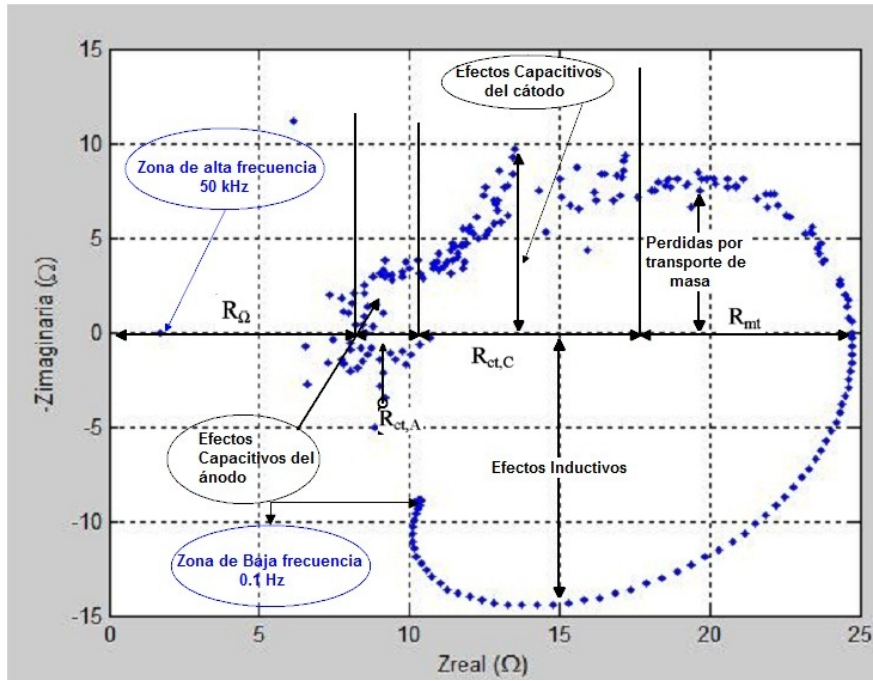


Figura 5.7: Diagrama de Nyquist para una corriente de 30A

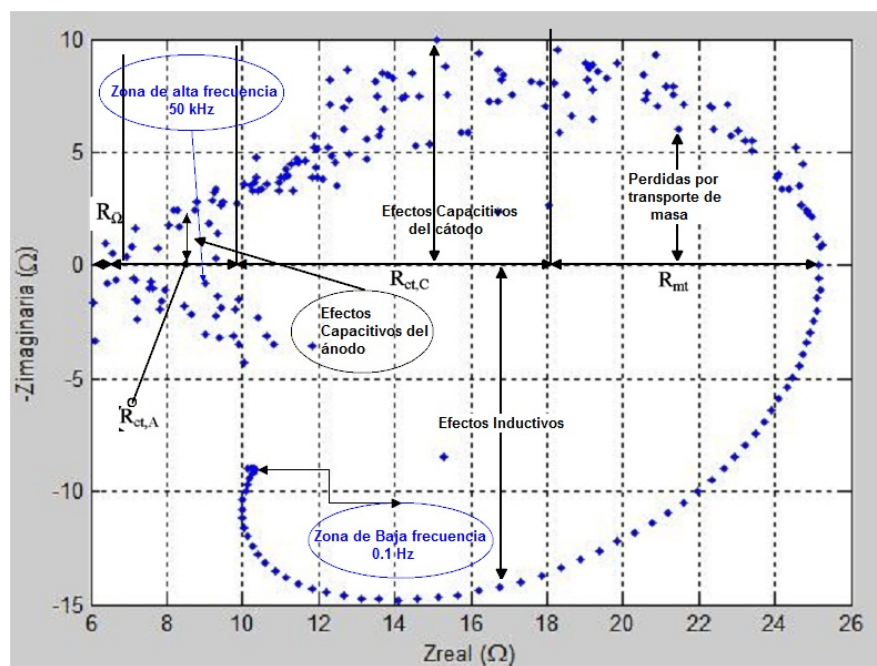


Figura 5.8: Diagrama de Nyquist para una corriente de 35A

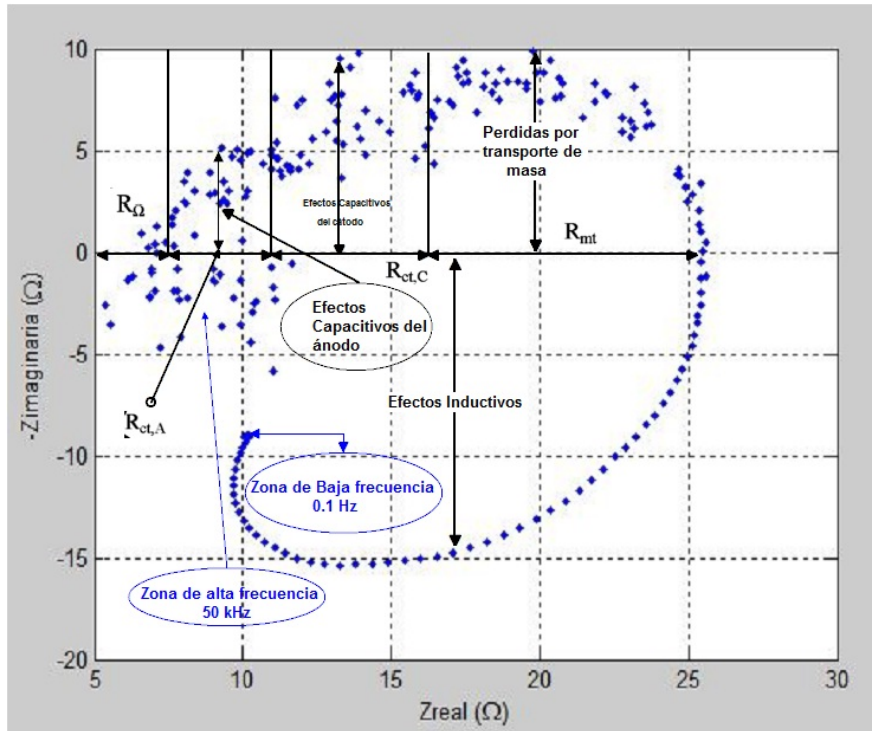


Figura 5.9: Diagrama de Nyquist para una corriente de 40A

En las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 se muestran los diagramas de Nyquist para una corriente de  $30A_{DC}$ ,  $35A_{DC}$  y  $40A_{DC}$  donde se observó el comportamiento esperado con una dispersión de puntos en la zonas de altas frecuencias, en adición se presenta un fenómeno inductivo en dicha zona con respecto a los valores de corrientes menores a 30A. En la zona de mayor frecuencia presenta un efecto inductivo para la curva de  $30A_{DC}$ ,  $35A_{DC}$  y  $40A_{DC}$ , también se nota pérdidas resistivas en la zona de alta frecuencia y otro muestra otro valor resistivo, estos fenómenos se deben a pérdidas óhmicas se presentan debido a la resistencia eléctrica de los electrodos y la resistencia protónica en el electrolito. Se observó la existencia de dos semicírculos con una dispersión en los puntos en diferentes zonas de frecuencias los cuales representan los valores de impedancia y fenómenos que presenta la celda en el ánodo y el cátodo, estos efectos se pueden visualizar en la gráfica en el semiplano complejo positivo. Además se observó en la gráfica las pérdidas por transporte de masa en la zona de baja frecuencia en el semiplano positivo complejo, otro de los comportamientos presentados en esta gráfica son los efectos inductivos, donde se observa un gran semicírculo en el semiplano negativo que se presentan en los valores más bajos de frecuencia y se dan debido a todos los

cables conexión que tiene la PEM.

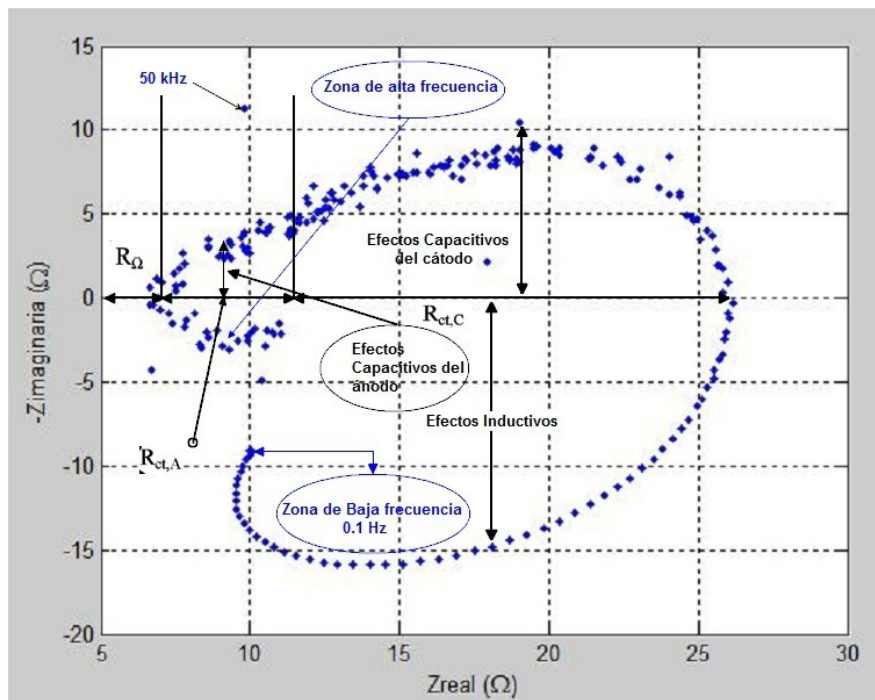


Figura 5.10: Diagrama de Nyquist para una corriente de 45A

En la figura 5.10 presenta un comportamiento similar a las figuras 5.7, 5.8 y 5.9.

# Capítulo 6

## Conclusiones

- Se comprobó que con la elección de un modelo semi-analítico correcto es posible predecir el comportamiento para una celda en estado estacionario y transitorio para distintas condiciones de operación y la obtención de unos parámetros acertados para una celda de combustible tipo PEM, donde fueron comparados en la literatura y se reportaron valores de parámetros con un orden de magnitudes similares a los hallados. Además, puede extrapolarse a celdas de distintas características donde los modelos de sistemas sean más complejos, tales como: sistemas de generación de energía.
- El modelo semi-analítico nos permitió predecir, estudiar y analizar diferentes fenómenos reales que no se comprenden dentro del campo de la ingeniería eléctrica como los químicos y termodinámicos, donde fueron representados en impedancias. Además el uso de elementos Warburg y constantes de fase se ajustan de manera correcta en el modelo estudiado.
- Se comprobó que la utilización de un toolbox de optimización diferente al utilizado en los estudios anteriores, donde el resultado fue el deseado ya que se logró obtener en las simulaciones el comportamiento esperado de una celda de combustible en sus diferentes estados, condiciones de carga. Hallando parámetros de interés que aportan información útil al momento de fabricar o modificar los componentes de la celda.
- Se analizó que las simulaciones son una herramienta importante para hallar los parámetros de los datos experimentales a partir de un modelo tomado. Además puede ser simulado el comportamiento del modelo con precisión de una celda de combustible.
- A partir de datos experimentales ya obtenidos en otra investigación y un modelo tomado

de la literatura para celdas tipo PEM, fue posible estimar los parámetros óptimos y caracterizar la celda mediante diagramas de Nyquist.

- Se observó claramente las pérdidas de transferencia de masa para todos los diagramas de Nyquist. Se observaron efectos inductivos de baja frecuencia superiores a los efectos capacitivos para todos los valores de corrientes, además se presentaron efectos inductivos para altas frecuencias a partir del valor de corriente de 30 A. Se observó que los elementos que forman la región ánodica  $R_A$  y  $C_A$  presentan pérdidas bajas ante distintos cambios de corriente. Caso contrario, lo demostraron los elementos que conforman la región  $R_C$  y  $C_C$ , los cuales presentan valores significativos de pérdidas en comportamiento de la celda de combustible ante las diferentes variaciones de carga, esto se debe a la rápida reacción de activación del ánodo. Por otra parte, la magnitud de  $R_\Omega$  no tuvo cambios significativos a los distintos cambios de corriente.

## 6.1. Futuros trabajos de investigación

Los futuros trabajos derivados de este trabajo de grado son:

- Implementar otros modelos que permitan ratificar el ajuste adecuado de los parámetros y el comportamiento para diferentes celdas de combustible.
- Implementar otro toolbox que permitan caracterizar el comportamiento para diferentes celdas de combustible



## Apéndice A

### Sistema de prueba para una carga que suministre corrientes de 5A

Los datos del sistema de prueba utilizados son los siguientes:

```
%Datos.I5A = [ frecuencia Magnitud Angulo ]
Datos.I5A = [ 0.1          -4.99636      1.87
              0.1046     -5.24996      3.69
              0.1094     -5.21688      3.74
              0.1145     -5.39303      2.4
              0.1198     -5.05279      3.19
              0.1253     -5.28293      2.71
              0.1311     -5.07889      3.31
              0.1372     -4.96789      2.23
              0.1435     -5.02678      2.89
              0.1501     -5.0085      2.85
              0.157      -5.15616      2.98
              0.1643     -4.92079      2.11
              0.1719     -4.93807      2.61
              0.1798     -4.96721      1.74
              0.1881     -4.91219      1.57
              0.1968     -4.74058      0.85
              0.2059     -4.80397      0.36
              0.2154     -4.66311     -0.75
```

0.2253	−4.68593	1.33
0.2357	−4.78365	0.12
0.2466	−4.8531	−0.85
0.258	−3.69839	7.83
0.2699	−4.90725	−5.15
0.2824	−4.68829	−0.51
0.2954	−4.6529	−0.25
0.309	−4.78783	−1.32
0.3233	−4.78528	−0.42
0.3382	−4.71514	−0.78
0.3538	−4.77703	−1.07
0.3701	−4.69741	−1.18
0.3872	−4.60048	−1.93
0.4051	−4.59762	−1.7
0.4238	−4.53944	−2
0.4434	−4.54578	−2.9
0.4639	−4.49157	−3.26
0.4853	−4.59638	−3.4
0.5077	−4.56193	−4.25
0.5311	−4.46337	−4.56
0.5556	−4.55884	−5.51
0.5813	−4.60019	−5.5
0.6081	−4.54518	−5.6
0.6362	−4.57423	−5.82
0.6656	−4.53385	−7.48
0.6963	−4.52423	−8.46
0.7285	−4.63715	−8.99
0.7621	−4.61947	−9.55
0.7973	−4.76113	−10.57
0.8341	−4.75746	−11.46
0.8726	−4.88385	−11.28
0.9129	−4.95412	−12.58
0.9551	−5.08524	−12.92
0.9992	−5.14891	−12.74
1.045	−5.19634	−13.56
1.093	−5.29318	−14.2

1.143	-5.38084	-13.79
1.196	-5.35939	-13.92
1.251	-5.4129	-14.49
1.309	-5.57617	-14.44
1.369	-5.64432	-15.05
1.432	-5.72828	-15.26
1.498	-5.70849	-15.17
1.567	-5.82032	-15.58
1.639	-5.8611	-16.13
1.715	-5.95949	-16.11
1.794	-6.00604	-15.8
1.877	-6.101	-16.68
1.964	-6.03954	-16.89
2.055	-6.16342	-17.23
2.15	-6.19313	-18.09
2.249	-6.28702	-17.95
2.353	-6.2067	-18.88
2.462	-6.32878	-18.98
2.576	-6.2148	-20.89
2.695	-6.52216	-21.54
2.819	-6.46681	-21.71
2.949	-6.65948	-22.75
3.085	-6.76297	-22.73
3.227	-7.01118	-23.28
3.376	-7.06995	-23.93
3.532	-7.24031	-24.65
3.695	-7.30332	-24.63
3.866	-7.44403	-25.53
4.045	-7.48721	-25.21
4.232	-7.59059	-26.26
4.427	-7.66736	-26.77
4.631	-7.82633	-27.22
4.845	-7.87972	-28.23
5.069	-8.08953	-28.69
5.303	-8.28671	-29.49
5.548	-8.45712	-29.76

54APÉNDICE A. SISTEMA DE PRUEBA PARA UNA CARGA QUE SUMINISTRE CORRIENTES DE 5A

5.804	−8.62513	−29.81
6.072	−8.69649	−29.69
6.352	−8.83619	−30.34
6.645	−9.07604	−30.35
6.952	−9.14018	−32.13
7.273	−9.39439	−32.4
7.609	−9.53783	−32.03
7.96	−9.81882	−32.31
8.328	−9.77622	−32.9
8.713	−9.90986	−33.95
9.115	−10.1961	−33.54
9.536	−10.4263	−32.96
9.976	−10.623	−33.39
10.44	−10.6968	−34.01
10.92	−10.9473	−34.31
11.42	−11.1894	−34.76
11.95	−11.2657	−33.7
12.5	−11.3804	−35.44
13.08	−11.6337	−35.25
13.68	−11.8888	−34.56
14.31	−12.042	−34.07
14.97	−12.2528	−35.26
15.66	−12.61	−32.42
16.38	−12.4663	−32.42
17.14	−13.2033	−38.35
17.93	−12.8131	−36.85
18.76	−13.4993	−37.19
19.63	−12.6746	−25.91
20.54	−12.1972	−38.37
21.49	−13.3328	−39.73
22.48	−14.4247	−33.42
23.52	−13.5112	−32.57
24.61	−14.0639	−32.56
25.75	−14.3723	−32.93
26.94	−14.6627	−32.56
28.18	−14.9166	−32.14

29.48	-14.5763	-30.53
30.84	-14.5529	-30.75
32.26	-14.4843	-32.24
33.75	-15.3788	-33.11
35.31	-15.4707	-33.69
36.94	-15.5567	-31.38
38.65	-15.7982	-35.72
40.43	-16.0212	-35.85
42.3	-16.0136	-29.83
44.25	-15.4817	-32.32
46.29	-15.7724	-32.04
48.43	-16.0933	-28.84
50.67	-16.5973	-32.75
53.01	-16.7643	-28.57
55.46	-17.0873	-29.78
58.02	-16.879	-31.73
60.7	-17.3296	-32.16
63.5	-17.2333	-29.06
66.43	-17.2761	-30.76
69.5	-17.3615	-29.07
72.71	-17.4509	-28.77
76.07	-17.2686	-30.84
79.58	-17.6477	-29.97
83.26	-18.2002	-26.51
87.11	-18.2026	-27.29
91.13	-18.1742	-28.69
95.34	-18.1069	-28.23
99.74	-18.5221	-32.28
104.3	-18.6076	-27.25
109.1	-18.6666	-27.86
114.1	-18.6326	-29.25
119.4	-18.6211	-25.15
124.9	-18.948	-27.17
130.7	-19.0392	-26.34
136.7	-18.9595	-28.06
143	-19.2369	-27.22

149.6	-19.8307	-26.52
156.5	-19.5771	-29.55
163.7	-20.1713	-25.97
171.3	-20.0575	-25.11
179.2	-19.9355	-24.9
187.5	-20.3342	-26.71
196.2	-20.2885	-25.31
205.3	-20.4741	-25.97
214.8	-20.6862	-24.55
224.7	-20.5954	-24.97
235.1	-20.9461	-24.93
246	-20.9866	-24.04
257.4	-21.098	-23.68
269.3	-21.2414	-23.67
281.7	-21.242	-23.35
294.7	-21.5063	-23.11
308.3	-21.6306	-21.74
322.5	-21.7068	-22.17
337.4	-21.7348	-21.74
353	-22.0235	-21.34
369.3	-22.0105	-21.17
386.4	-22.1943	-20.1
404.2	-22.3592	-20.29
422.9	-22.3605	-19.85
442.4	-22.5028	-19.21
462.8	-22.6525	-18.38
484.2	-22.7621	-17.85
506.6	-22.8748	-17.08
530	-22.9294	-16.88
554.5	-23.0142	-15.65
580.1	-23.1536	-15.32
606.9	-23.2091	-14.76
634.9	-23.2768	-14.74
664.2	-23.296	-13.42
694.9	-23.3881	-12.87
727	-23.522	-12.36

760.6	-23.5472	-11.44
795.7	-23.5987	-10.95
832.4	-23.6417	-10.39
870.8	-23.7171	-9.91
911	-23.7654	-9.19
953.1	-23.8528	-8.59
997.1	-23.8923	-7.86
1043	-23.9286	-7.2
1091	-23.9663	-6.53
1141	-24.0214	-5.98
1194	-24.0541	-5.24
1249	-24.0924	-4.59
1307	-24.1161	-3.87
1367	-24.1479	-3.23
1430	-24.1755	-2.52
1496	-24.1965	-1.81
1565	-24.2107	-1.11
1637	-24.2325	-0.38
1713	-24.2532	0.38
1792	-24.2628	1.09
1875	-24.271	1.85
1962	-24.2841	2.62
2053	-24.2889	3.37
2148	-24.2895	4.16
2247	-24.2895	4.95
2351	-24.2868	5.77
2460	-24.2783	6.59
2574	-24.2686	7.43
2693	-24.2552	8.29
2817	-24.2359	9.15
2947	-24.2211	10.04
3083	-24.1951	10.95
3225	-24.1679	11.86
3374	-24.1353	12.8
3530	-24.0968	13.77
3693	-24.0564	14.74

58APÉNDICE A. SISTEMA DE PRUEBA PARA UNA CARGA QUE SUMINISTRE CORRIENTES DE 5A

3864	−24.0065	15.73
4042	−23.9552	16.74
4229	−23.8979	17.77
4424	−23.8358	18.81
4628	−23.7635	19.88
4842	−23.688	20.96
5066	−23.6068	22.06
5300	−23.5172	23.17
5545	−23.4188	24.29
5801	−23.3134	25.43
6069	−23.199	26.56
6349	−23.0796	27.72
6642	−22.9511	28.87
6949	−22.8124	30.02
7270	−22.6641	31.18
7606	−22.5112	32.34
7957	−22.3436	33.48
8324	−22.1715	34.62
8708	−21.9876	35.74
9110	−21.7941	36.84
9531	−21.5914	37.93
9971	−21.3815	39
10430	−21.1607	40.04
10910	−20.9312	41.05
11410	−20.6944	42.02
11940	−20.4613	43.05
12490	−20.198	43.91
13070	−19.9164	44.67
13670	−19.643	45.45
14300	−19.3615	46.17
14960	−19.0716	46.84
15650	−18.7734	47.41
16370	−18.4731	47.93
17130	−18.1622	48.36
17920	−17.8511	48.71
18750	−17.5347	48.95



19620	-17.2151	49.08
20530	-16.8967	49.13
21480	-16.5798	49.04
22470	-16.2707	48.86
23510	-15.965	48.55
24600	-15.6701	48.13
25740	-15.3751	47.62
26930	-15.1128	46.99
28170	-14.865	46.3
29470	-14.6388	45.54
30830	-14.4387	44.74
32250	-14.2664	43.93
33740	-14.1147	43.14
35300	-13.99	42.41
36930	-13.8933	41.77
38640	-13.8129	41.25
40420	-13.7489	40.87
42290	-13.7003	40.67
44240	-13.6579	40.63
46280	-13.6181	40.75
48420	-13.5805	41.05
50000	-13.5515	41.35]



## Apéndice B

### Algoritmo implementado en MATLAB

```
%%-----funcion objetivo-----  
  
function error=valoresA(c)  
  
load('I5A.txt')  
  
w=I5A(:,1); %%frecuencia  
Mag=I5A(:,2); %%magnitud  
Ang=I5A(:,3); %%angulo  
  
% definiendo parametros  
  
%%equivalente circuital modelo de bajas corrientes  
Hmin=.1; %% rango de frecuencia minima  
Hmax = 50E3; %% rango de frecuencia maxima  
np = length(w); %%numero de puntos  
i = 4; %%  
a = inv([1,1;np,1])*[log10(Hmin);log10(Hmax)];  
  
for k=1:length(w)
```

```

Mag(k);
Ang(k);
Zd(k)=-Mag(k)*exp(j*Ang(k)*pi/180); %%parametros reales magnitud y angulo

Z1A(k) = 1./(j*c(2)*w(k)).^c(3);
Z2A(k) = 1./(j*c(5)*w(k)).^c(6);
ZwA(k) = c(8)*tanh((c(9)*j*w(k)).^c(10))./((c(9)*j*w(k)).^c(10)));
ZeqA(k) = c(1) + Z1A(k)*c(4)./(Z1A(k)+c(4)) + Z2A(k).*c(7)./(Z2A(k)+c(7))

error(k)=Zd(k)-ZeqA(k);
end

end

%%=lsqnonlin(@(c) valoresA(c),[0;0;0;0;0;0;0;0;0;0;0;0;0])

%%%-----cargar datos experimentales-----
clc
clear all
close all

load('I5A.txt')

W=I5A(:,1);
Mag=I5A(:,2);
Ang=I5A(:,3);

for k=1:length(W)
    Mag(k);
    Ang(k);
    Zd(k)=-Mag(k)*exp(j*Ang(k)*pi/180);
    W(k);
    real_Zd(k)=real(Zd(k));
    imag_Zd(k)=-imag(Zd(k));
end

```

```
figure(1)
plot(real_Zd ,imag_Zd , 'O');
grid on
```



# Bibliografía

- [1] I. E. E. H. I. L. A. Z. CAMPOS, “Modeling dynamic fuel cells (modelado dinamico de celdas de combustible).”
- [2] A. M. Dhirde, N. V. Dale, H. Salehfar, M. D. Mann, and T.-H. Han, “Equivalent electric circuit modeling and performance analysis of a pem fuel cell stack using impedance spectroscopy,” *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 25, no. 3, pp. 778–786, 2010.
- [3] D. M. Pasquevich, “La creciente demanda mundial de energia frente a los riesgos ambientales,” pp. aargentinapciencias.org/2/index.php/grandes-temas-ambientales/energia-y-ambiente/161-la-creciente-demanda-mundial-de-energia-frente-a-los-riesgos-ambientales.
- [4] M. Hatti and H. Rahmani, “Fine-tuning genetic algorithm for photovoltaic-proton exchange membrane fuel cell hybrid system optimization,” in *Smart Cities and Green ICT Systems (SMARTGREENS), 2015 International Conference on*. IEEE, 2015, pp. 1–7.
- [5] U. C. Castillo, S. C. Manzo, G. A. Hurtado, A. Ortiz, and G. Orozco, “Parameter changes during gradual flooding of a pem fuel cell through eis studies (cambio en parametros de una celda de combustible pem durante inundacion gradual mediante estudios de eis).”
- [6] M. P. Martinez, M. C. Santianes, S. N. Crespi, and J. C. Jimenez. (2008) Utilizacion de biogas en pilas de combustible.
- [7] L. G. Moscoso Lembcke, “Modelizacion 1 1d de una pila de combustible tipo dmfc,” 2014.
- [8] J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, *Fuel cell systems explained*. J. Wiley Chichester, UK, 2003, vol. 2.

- [9] J. C. Amphlett, R. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, and T. J. Harris, "Performance modeling of the ballard mark iv solid polymer electrolyte fuel cell i. mechanistic model development," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 1, pp. 1–8, 1995.
- [10] J. M. Correa, F. A. Farret, and L. N. Canha, "An analysis of the dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells using an electrochemical model," in *Industrial Electronics Society, 2001. IECON'01. The 27th Annual Conference of the IEEE*, vol. 1. IEEE, 2001, pp. 141–146.
- [11] I. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, and G. Scherer, "Fast locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 10, pp. A2092–A2103, 2005.
- [12] T. E. Springer, T. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, no. 8, pp. 2334–2342, 1991.
- [13] V. Gurau, H. Liu, and S. Kakac, "Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells," *AIChE Journal*, vol. 44, no. 11, pp. 2410–2422, 1998.
- [14] B. Andreaus, A. McEvoy, and G. Scherer, "Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy," *Electrochimica acta*, vol. 47, no. 13, pp. 2223–2229, 2002.
- [15] A. Balkin, B. Holland, and J. Zhu, "Modeling polymer electrolyte membrane fuel cells," in *Proc. Australasian Universities Power Engineering Conf*, 2002.
- [16] F. Jaouen and G. Lindbergh, "Transient techniques for investigating mass-transport limitations in gas diffusion electrodes i. modeling the pefc cathode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 12, pp. A1699–A1710, 2003.
- [17] R. Makharia, M. F. Mathias, and D. R. Baker, "Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in pefcs using electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 5, pp. A970–A977, 2005.
- [18] H. Xu, Y. Song, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Erratum: Effect of elevated temperature and reduced relative humidity on orr kinetics for pem fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 1, pp. L1–L1, 2006.



- [19] A. Scribner, “Z plot for windows, electrochemical impedance software operating manual,” *Part I*, 1998.
- [20] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [21] D. Vladikova, “The technique of the differential impedance analysis. part i: Basics of the impedance spectroscopy,” in *Proceedings of the International Workshop on Advance Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, 2004.
- [22] R. A. Latham, “Algorithm development for electrochemical impedance spectroscopy diagnostics in pem fuel cells,” Ph.D. dissertation, University of Victoria, 2004.
- [23] X. Yuan, J. C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, and D. P. Wilkinson, “Ac impedance diagnosis of a 500w pem fuel cell stack: Part i: Stack impedance,” *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 920–928, 2006.
- [24] R. O’hayre, S.-W. Cha, F. B. Prinz, and W. Colella, *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [25] X. Yuan, J. C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, and D. P. Wilkinson, “Ac impedance diagnosis of a 500w pem fuel cell stack: Part i: Stack impedance,” *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 920–928, 2006.
- [26] T. J. Freire and E. R. Gonzalez, “Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 503, no. 1, pp. 57–68, 2001.
- [27] V. Paganin, C. Oliveira, E. Ticianelli, T. Springer, and E. Gonzalez, “Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell,” *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3761–3766, 1998.